

Projecte final de carrera

Enginyeria de Materials

Síntesi i caracterització de polímers floculants utilitzats en la deshidratació de fangs provinents d'EDAR

MEMÒRIA

Autora: Marta Vilardell Navarro
Directors: Félix Busqué Sánchez
Jordi Hernando Campos
Amado Lacruz Cruz
Convocatòria: Febrer 2008



Universitat Autònoma de Barcelona

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria

Resum

Les cada vegada més restrictives normes medioambientals sobre control i retirada de fangs de depuradores exigeixen floculants catiónics més efectius dissenyats en funció de les característiques específiques de cada tipus de fangs. La polimerització en microemulsió inversa respecte a altres tècniques de polimerització permet obtenir floculants líquids d'elevat pes molecular, baixa polidispersitat, elevat contingut en matèria activa, termodinàmicament estables i amb una baixa concentració residual de monòmers, que permeti que la seva aplicació suposi un baix impacte en el medi ambient.

El present projecte consisteix en la síntesi i caracterització de copolímers d'acrilamida d'un 40% de cationicitat i un 40% de matèria activa obtinguts per polimerització en microemulsió inversa per a la seva posterior aplicació com a floculants d'elevat rendiment en la depuració d'aigües residuals.

Així doncs, en la primera part del projecte s'ha dut a terme la recerca de les condicions de síntesi més adequades mitjançant la realització d'un disseny d'experiments.

La segona part del projecte consisteix en caracteritzar les microemulsions sintetitzades mitjançant viscosimetria, HPLC i FTIR per intentar correlacionar les seves característiques físico-químiques amb el seu rendiment com a floculants **obtenint-se**

Í NDEX

ACRÒNIMS I SÍMBOLS	1
OBJECTIUS DEL PROJECTE.....	2
1.INTRODUCCIÓ.....	4
1.1. Microemulsions.....	4
1.1.1. Diferències entre microemulsió i emulsió.....	5
1.1.2. Tipus d'estructures d'una microemulsió.....	6
1.1.3. Tensioactius.....	8
1.1.4. HLB	10
1.2. Tècnica de polimerització en fase inversa.....	11
1.2.1. Mecanisme de polimerització en cadena.....	14
1.2.2. Propietats dels productes de polimerització.....	15
1.3. Coagulants i floculants	16
1.3.1. Suspensions col·loïdals.....	16
1.3.2. Coagulación.....	18
1.3.3. Floculación	19
1.3.4. Polímers floculants i condicions de floculación.....	22
1.4. Disseny d'experiments	24
2. PART EXPERIMENTAL.....	28
2.1. Disseny d'experiments per a la síntesi de floculants.....	28
2.1.1. Introducció.....	28
2.1.2. Objectius.....	28
2.1.3. Descripció del sistema.....	29
2.1.4. Procediment experimental per a la síntesi de floculants.....	30
2.1.5. Etapes del procés de polimerització en microemulsió inversa.....	31
2.1.6. Disseny experimental.....	35
2.1.7. Controls de descàrrega.....	35
2.1.7.1. Mesura de la viscositat absoluta.....	35
2.1.7.2. Mesura de la viscositat UL de làtex utilitzant com a dissolvent aigua destil·lada.....	39

2.1.7.3. Mesura de la viscositat UL de làtex utilitzant com a dissolvent una dissolució de NaCl 1M.....	46
2.1.7.4. Mesura del rendiment de floculació.....	46
2.1.7.5. Assajos d'estabilitat: estudi de l'estabilitat tèrmica a T ambient i a T de la nevera.....	52
2.1.7.6. Altres paràmetres	54
2.1.7.6.1. Formulació del sistema	54
2.1.7.6.2. HLB del sistema	55
2.1.7.6.3. Influència del pH del sistema.....	61
2.1.7.6.4. Viscositat de la preemulsió.....	61
2.1.7.6.5. Cost per formulació.....	63
2.2. Conclusions generals.....	65
2.3. Caracterització dels monòmers, homopolímers i copolímers.....	66
2.3.1. Caracterització per IR dels monòmers.....	67
2.3.1.1. Acrilamida.....	67
2.3.1.2. Monòmer catiònic.....	68
2.3.2. Caracterització per IR dels homopolímers purificats.....	70
2.3.2.1. Homopolímer d'acrilamida	70
2.3.2.2. Homopolímer del monòmer catiònic	72
2.4. Seguiment del monòmer d'acrilamida per HPLC i IR durant el transcurs de la reacció de polimerització.....	73
2.4.1. Anàlisi quantitativa de l'acrilamida per HPLC.....	73
2.4.2. Anàlisi qualitativa de la conversió d'acrilamida per IR	80
2.5. Pressupost del projecte	83
2.6. Impacte ambiental	85
2.7. Gestió de residus	88
3. CONCLUSIONS FINALS	89
4. REFERÈNCIES.....	91
5. ANNEXES	93

ACRÒNIMS I SÍMBOLS

ACRÒNIMS

AM	acrilamida
ATR	Attenuated Total Reflection
CMC	concentració micel·lar crítica
CTA	agent de transferència de cadena
EDAR	estació depuradora d'aigües residuals
FA	fase aquosa
FTIR	ressonància d'infrarroigs per transformada de Fourier
HLB	balanç hidròfil-lipòfil
HPLC	cromatografia líquida d'alta resolució
In	iniciador
M	unitat de monòmer
MBA	agent reticulant
OE-OP	òxid d'etilè - òxid de propilè
RMN	ressonància magnètica nuclear
ST	sistema tensioactiu

SÍMBOLS

o/w	emulsió oli en aigua
T	temperatura
w/o	emulsió aigua en oli

OBJECTIUS

Els objectius principals d'aquest projecte són els següents:

- Desenvolupar microemulsions inverses d'aigua en oli que continguin copolímers catiónics per a ser utilitzats principalment com a floculants en processos de separació sòlid-líquid amb una densitat de càrrega catiónica del 45% molar, un contingut de matèria activa d'aproximadament el 40%, de pes molecular elevat (superior a $1 \cdot 10^6$), i, fonamentalment, amb un rendiment de floculació elevat per a la seva comercialització. Amb aquesta finalitat, s'han buscat les condicions de síntesi més adequades, partint de la realització d'un disseny d'experiments. S'ha analitzat el comportament del sistema estudiant variables com la proporció relativa de fase oli i fase aquosa, la concentració d'emulsionants, la concentració d'agent reticulant (MBA) i d'agent regulador del pes molecular (CTA), el pH de la fase aquosa, la viscositat de la preemulsió, l'HLB final del sistema. En tot moment, l'objectiu ha estat la consecució de polímers d'elevat pes molecular.
- Caracteritzar les microemulsions citades anteriorment per intentar correlacionar les seves característiques físico-químiques amb el seu rendiment com a floculants. La caracterització de les mostres ha estat encaminada a la determinació de la seva viscositat absoluta amb inversor i sense inversor, la seva viscositat al 0,2% de matèria activa, la seva viscositat UL al 0,00667% de matèria activa, el contingut de monòmer residual, el percentatge de matèria seca, el cost del producte atenent a la seva formulació... Paral·lelament a la caracterització dels polímers floculants realitzada a l'empresa on s'ha desenvolupat el projecte, una empresa de caràcter extern ha dut a terme la caracterització dels polímers floculants sintetitzats mitjançant RMN per a la determinació de la seva microestructura i mitjançant GPC per a la determinació del seu pes molecular exacte i la seva polidispersitat.

Les cada vegada més restrictives normes medioambientals sobre control i retirada de fangs de depuradores exigeixen floculants catiónics més efectius dissenyats en funció de les característiques específiques de cada tipus de fangs.

Els productes que es troben actualment en el mercat es presenten en tres formes diferents: en forma sòlida, en dispersió i en emulsió.

Però els productes actuals poden presentar els següents inconvenients:

- Contenen elevades concentracions de monòmers tòxics en els productes finals, fet que suposa un inconvenient donat que poden utilitzar-se en processos de potabilització d'aigües, entre d'altres.
- És difícil obtenir productes estables d'elevat pes molecular i elevada densitat de càrrega iònica; així com productes líquids manipulables amb un elevat contingut de matèria activa i elevats pesos moleculars a diferents càrregues iòniques.
- Els productes líquids (emulsions) són termodinàmicament inestables, de manera que es produeixen separacions de fase i degradació dels mateixos a les poques setmanes de fabricació.

Aquests problemes es poden superar amb la polimerització en microemulsió inversa, que és la tècnica experimental utilitzada en aquest projecte.

La polimerització en microemulsió inversa respecte a altres tècniques de polimerització permet obtenir floculants líquids d'elevat pes molecular, baixa polidispersitat, elevat contingut en matèria activa, termodinàmicament estables i amb una baixa concentració residual de monòmers, que permeti que la seva aplicació suposi un baix impacte en el medi ambient.

Aquest mètode de polimerització permet imprimir unes característiques al polímer tals com elevat pes molecular (superior a 10^6 Daltons), baixa polidispersitat, que són propietats que milloren el rendiment com a floculant i que no s'assoleixen amb els mètodes convencionals (massa, dissolució, i emulsió).

1. INTRODUCCIÓ^{(1),(2),(3)}

Les cada vegada més restrictives normes medioambientals sobre control i retirada de fangs de depuradores exigeixen floculants catiónics més efectius dissenyats en funció de les característiques específiques de cada tipus de fangs.

La polimerització en microemulsió inversa respecte a altres tècniques de polimerització permet obtenir floculants líquids d'elevat pes molecular, baixa polidispersitat, elevat contingut en matèria activa, termodinàmicament estables i amb una baixa concentració residual de monòmers, que permeti que la seva aplicació suposi un baix impacte en el medi ambient.

Aquest mètode de polimerització permet imprimir unes característiques al polímer tals com elevat pes molecular (superior a 10^6 Daltons), baixa polidispersitat, que són propietats que milloren el rendiment com a floculant i que no s'assoleixen amb els mètodes convencionals (massa, dissolució i emulsió).

Degut a que aquest projecte abarca diversos àmbits de coneixement, és precís incloure una breu introducció de tots els conceptes que es consideren claus abans d'exposar el projecte en sí. Les diferents àrees de coneixement que s'introduiran són:

- El concepte de microemulsió
- La tècnica de polimerització en microemulsió inversa
- Les propietats dels floculants i la seva relació amb l'estructura dels copolímers
- El disseny d'experiments

1.1. Microemulsions

Una microemulsió es defineix com una dispersió isotròpica, microestructurada, termodinàmicament estable, òpticament transparent i de baixa viscositat, constituïda per dos líquids immiscibles estabilitzats per una pel·lícula interfacial de molècules superficialment actives. Mitjançant aquesta definició s'exclouen les emulsions; és a dir, les dissolucions moleculars formades per un alcohol, o un altre compost amfifílic simple, aigua i un hidrocarbur, ja que aquestes no posseeixen microestructura; així com els cristalls líquids, que, encara que estiguin constituïts per aigua, oli i tensioactius, i posseir microestructura, presenten anisotropia. La formació d'una emulsió comporta un augment de l'àrea interfacial entre dues fases immiscibles i està acompanyada per un augment de l'energia lliure. Per tant, per a la formació d'una emulsió, és necessari disminuir la tensió superficial mitjançant l'adsorció a la interfase de molècules tensioactives. Quan la tensió interfacial decreix fins a zero, el sistema s'emulsiona espontàniament creant una

microemulsió. La mida de les micel·les és homogeni i molt petit, de l'ordre de 40 nm aproximadament.

Les principals característiques de les microemulsions són les següents:

- Són termodinàmicament estables,
- Es formen espontàniament,
- Ambdues fases es troben separades per una enorme superfície interfacial (al voltant dels $100\text{m}^2/\text{ml}$), com a conseqüència, les microemulsions es troben dividides en dominis de mida petita,
- El petit tamany dels dominis permet que les microemulsions siguin òpticament transparents o en certs casos translúcides.

Els sistemes en emulsió s'han utilitzat àmpliament en la indústria com a mitjà de polimerització, ja que permeten obtenir a la vegada polímers d'elevat pes molecular amb elevades velocitats de reacció degut fonamentalment a la compartimentació del sistema. No obstant, el polímer resultant presenta elevada polidispersitat (gran distribució de pesos moleculars) disminuint així el seu interès comercial, ja que disminueix la seva efectivitat com a floculant. La polimerització en micromemulsió inversa permet obtenir un polímer de menor polidispersitat com a conseqüència de la homogeneïtat del tamany micel·lar, potenciant les propietats floculants del polímer.

1.1.1. Diferències entre microemulsió i emulsió

Ambdues són dispersions estabilitzades per tensioactius, però la diferència entre ambdues és que l'emulsió és dinàmicament estable i la microemulsió és termodinàmicament estable. La diferència d'estabilitat entre ambdós tipus prové de la superfície interfacial i, en conseqüència, del tamany de gota, micel·la o porus bicontinu. Les emulsions presenten només estructura globular i en ella conviuen gotes (1-3 mm) i micel·les ($>1\mu\text{m}$). En les microemulsions els tamanyes d'estructura depenen de la mateixa, les micel·les de microemulsions globulars tenen un diàmetre de 2nm i les estructures de les microemulsions bicontínues presenten un tamany menor a $0.1\mu\text{m}$. Degut a aquesta mida de micel·la o porus bicontinu, es requereix una gran quantitat de tensioactiu (entre un 8 i un 20% en pes) per estabilitzar les microemulsions en comparació amb les emulsions (entre un 1 i un 4% en pes).

Una altra diferència important és l'energia necessària per a formar una emulsió i una microemulsió. La formació d'una emulsió necessita una enorme quantitat d'energia,

mentre que la formació d'una microemulsió requereix una petita quantitat d'energia. Degut a que les microemulsions es formen espontàniament, una petita aportació energètica permet convertir el procés de formació immediatament.

Els polielectròlits en microemulsió presenten una menor viscositat que els seus anàlegs en emulsió, facilitant la seva manipulació, emmagatzematge, transport i dosificació. No obstant, la quantitat de tensioactiu requerida per a la estabilització del sistema és bastant superior en el cas de les microemulsions, el que és un inconvenient econòmic per a les principals aplicacions d'aquest tipus de polimeritzacions, en les que es busca obtenir productes d'elevat contingut en sòlids i baixa quantitat de tensioactiu.

Així mateix, els làtexs (un làtex és el producte que s'obté de la reacció de polimerització) obtinguts de la reacció de polimerització d'emulsions i microemulsions presenten propietats diferents. El làtex de l'emulsió és inestable o cinèticament estable i presenta un tamany de partícula entre 1 i 2 μm . En canvi, el làtex de la microemulsió és termodinàmicament estable i presenta un tamany de partícula que oscil·la entre els 30 i els 150 nm.

A la taula següent es resumeixen i reflexen les principals diferències entre una microemulsió i una emulsió convencional:

Microemulsió	Emulsió
Estabilitat termodinàmica	Estabilitat cinètica
Tamany micel·lar menor a 100 nm	Tamany micel·lar superior a 300 nm
Dissolucions òpticament transparents i translúcides	Dissolucions opaques
Emulsió espontània	Emulsió amb elevada aportació d'energia mecànica
Ordre d'addició dels components indiferents	Ordre d'addició dels components clau

Taula 1: Diferències principals entre una microemulsió i una emulsió

1.1.2 Tipus d'estructures d'una microemulsió

L'estructura i, en conseqüència les propietats d'una microemulsió, vénen determinades per la formulació, especialment per la relació de les masses dels components, i pels co-tensioactius. Així, són fonamentalment tres els tipus de microestructures d'interès en aquest projecte:

- **Microemulsions o/w (oil in water) o microemulsió globular directa:** són microemulsions d'oli en aigua amb estructura globular constituïda per una fase oleica o orgànica en forma de micel·les disperses en la fase aquosa contínua. Les parts polars del tensioactiu estan orientades cap a l'exterior de la micel·la, mentre que les cadenes hidròfobes estan orientades cap a l'interior. L'obtenció de microemulsions de tipus o/w es troba afavorida quan el HLB (balanç hidrofílic-lipofílic) del sistema tensioactiu és superior a 7.
- **Microemulsions w/o (water in oil) o microemulsió globular inversa:** són microemulsions d'aigua en oli d'estructura globular constituïda per una fase aquosa en forma de micel·les disperses en la fase oleica o orgànica contínua. Les parts polars del tensioactiu estan orientades cap a l'interior de la micel·la i les cadenes hidròfobes estan orientades cap a l'exterior. L'obtenció de microemulsions de tipus w/o es troba afavorida quan el HLB del sistema tensioactiu és inferior a 7.
- **Microemulsions bicontínues:** és una de les estructures de transició entre ambdues estructures globulars, i per tant s'obté amb HLB's dins de la zona d'inversió, al voltant de 7, encara que normalment a HLB's superiors. Aquest tipus de microemulsió es caracteritza per una xarxa de dominis microscòpics interconnectats. Els dominis d'ambdues fases es troben separats per una pel·lícula de tensioactius de gran flexibilitat.

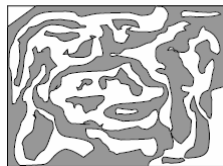


Fig. 1: Representació d'una estructura bicontínua

Una altra estructura que no és fonamental però presenta cert interès en aquest estudi és la **microestructura lamelar**. També és una estructura de transició entre ambdues estructures globulars.

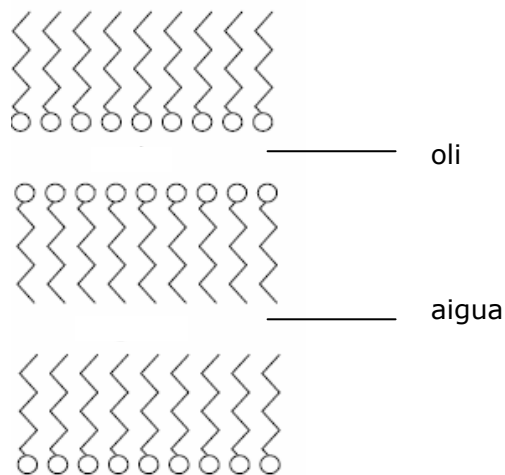


Fig. 2: Representació d'una estructura lamelar plana

1.1.3. Tensioactius

Les molècules que posseeixen activitat superficial i que estableixen les microemulsions s'anomenen tensioactius. Un tensioactiu és una molècula capaç de reduir les tensions interfacials entre el medi en el qual està dissolt i qualsevol altre fluid en contacte.

Presenta caràcter amfifílic; és a dir, conté una part hidròfila i una altre hidròfoba com es mostra en la figura següent:

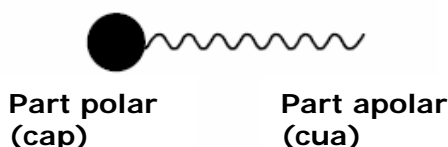


Fig. 3: Representació d'una molècula de tensioactiu

La presència de la part hidròfila i la part hidròfoba en l'estructura dels tensioactius permet que puguin posicionar-se en la interfase entre la fase aquosa i orgànica.

No obstant, no totes les molècules que presenten aquests dos grups en la seva estructura desenvolupen comportament tensioactiu. És necessari, a més, que existeixi una relació mínima entre les característiques hidròfiles i lipòfiles. Normalment, això s'aconsegueix quan el nombre d'àtoms de carboni de la cadena hidrocarbonada és superior a 8. Finalment, es requereix que el tensioactiu sigui capaç de formar micel·les.

Sovint, en les formulacions d'emulsions i microemulsions inverses s'utilitzen combinacions de dos o més tensioactius amb l'objectiu de minimitzar la concentració total de tensioactius necessària per a formar microemulsions en comparació amb l'ús d'un sol tensioactiu.

Els tensioactius presenten la propietat d'adsorbir-se a les interfases, però aquesta adsorció no és instantània, té lloc segons una cinètica que depèn de la composició del líquid, especialment de la seva força iònica, i del tipus de tensioactiu. Encara que la presència de tensioactius a les interfases, inclús a concentracions baixes, de l'ordre de 1mM, redueix considerablement la tensió superficial del medi, al superar-se una determinada concentració, la tensió superficial s'estabilitza. És a dir, es produeix una discontinuïtat al voltant d'un determinat valor de concentració anomenada **concentració micel·lar crítica (CMC)**. Aquest comportament es dona també en moltes altres propietats físico-químiques de la dissolució, com la solubilitat, la densitat, la pressió osmòtica, la viscositat, la transparència... A concentracions de tensioactius superiors a la CMC, és possible la formació de micel·les, mentre que a concentracions inferiors no es formen micel·les.

Aquest fenomen indica un canvi d'estructura de les corresponents dissolucions. En elles, les molècules de tensioactiu, fins aleshores en estat monomèric, s'associen per a formar agregats multimoleculars de diferent naturalesa: entitats de dimensions finites, micel·les, vesícules, o estructures quasi-infinites com diversos tipus de cristalls líquids.

Depenent de l'orientació del tensioactiu en la micel·la s'obtenen dos tipus de microemulsions:

- **Microemulsions d'oli en aigua (o/w)**, o **directes**, en les quals la part polar del tensioactiu s'orienta cap a l'exterior de la micel·la, mentre que la part no polar s'orienta cap a l'interior. El medi continu és l'aquós.
- **Microemulsions d'aigua en oli (w/o)**, o **inverses**, en les quals el medi continu és el no polar, i el tensioactiu pateix un ordenament invers a l'anteriorment citat.

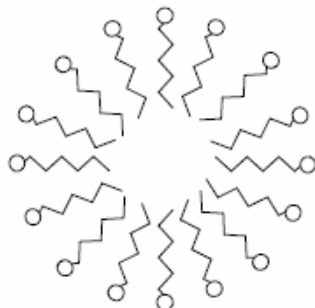


Fig.4: Micel·la d'una microemulsió oli/aigua (o/w)

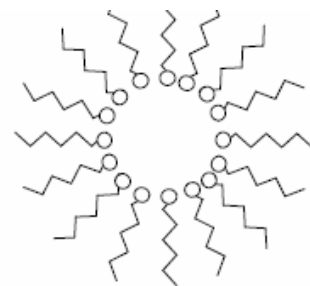


Fig.5: Micel·la d'una microemulsió aigua/oli (w/o)

En general es pot establir que:

- Tensioactius amb cadenes lineals d'hidrocarburs alifàtics i de longituds moderades formen preferentment microemulsions o/w.
- Tensioactius amb cues hidròfobes voluminoses formen microemulsions bicontínues.
- Tensioactius amb cues hidròfobes ramificades formen microemulsions w/o.

1.1.4. HLB

El paràmetre més característic d'un tensioactiu és el seu HLB (balanç hidròfil-lipòfil) i està relacionat amb la seva capacitat emulsionant.

L'HLB és una magnitud escalar definida positiva que descriu el balanç hidròfil-lipòfil d'un tensioactiu. Els valors petits de HLB indiquen que el tensioactiu és fortament lipòfil, i els valors majors indiquen que el tensioactiu és hidròfil. Els tensioactius no iònics presenten HLB's compresos majoritàriament entre 0 i 16, en canvi els tensioactius aniònics i catiònics tenen HLB's molt elevats degut a la seva polaritat.

Els tensioactius solubles en aigua afavoreixen la formació d'emulsions o/w, mentre que els tensioactius solubles en oli afavoreixen les emulsions w/o.

Existeixen diferents procediments per a mesurar el HLB d'un tensioactiu descrits en la bibliografia (BECHER P.,1984,81), entre ells figuren la determinació del HLB per RMN i espectroscòpia de masses, calorimetria, paràmetres de solubilitat.

1.2. Tècnica de polimerització en fase inversa

El terme de **polimerització** fa referència al procés o reacció química pel qual s'obté un polímer a partir de la repetició d'una unitat base (monòmer). Els monòmers són molècules orgàniques constituïdes per àtoms de C,H i heteroàtoms (O,N,S,...).

La **polimerització en emulsió inversa** consisteix bàsicament en la polimerització d'emulsions aigua en oli. Aquestes emulsions s'obtenen per emulsificació amb tensioactius d'una dissolució aquosa de monòmers en una fase dispersa de tipus hidrocarbur d'elevat punt d'ebullició.

Els components bàsics de partida per a formar l'emulsió són la fase aquosa i la fase orgànica.

La tècnica de polimerització en fase inversa que es descriu per a les emulsions s'ha desenvolupat en aquest projecte en les condicions experimentals adequades per obtenir microemulsions.

A continuació es descriuen els components que constitueixen la fase aquosa:

- **Aigua:** l'aigua actua com a medi en el qual es dissolen els monòmers vinílics utilitzats per a donar lloc al polímer.
- **Monòmers acrílics solubles en aigua:** habitualment s'utilitza sempre un monòmer no iònic com l'acrilamida en combinació amb monòmers acrílics catiónics o bé aniònics (*veure fig. 7*).

Si combinem l'acrilamida amb un o varis monòmers aniònics obtenim un copolímer (o terpolímer) aniònic. No obstant, si es polimeritza l'acrilamida amb un o varis monòmers catiónics s'obté un copolímer (o terpolímer) catiónic.

Un copolímer és un polímer obtingut per reacció química de dos monòmers de partida diferents. En canvi, un terpolímer s'obté per reacció química de més de dos monòmers de partida diferents.

La majoria de monòmers catiónics són derivats de l'àcid acrílic o metacrílic, contenint en la seva estructura química un grup amoni quaternari. Alguns exemples de monòmers acrílics catiónics són: clorur de dialildimetilamoni, clorur de (met)acriloxietiltrimetilamoni, clorur de (met)acrilamidopropiltrimetilamoni,...

Com a monòmers aniònics més comuns tenim els derivats monocarboxílics i els derivats monosulfònics. Els derivats monocarboxílics més importants són els carboxilats corresponents de l'àcid acrílic i l'àcid metacrílic o àcid maleic. Entre els derivats monosulfònics més importants es troba l'àcid 2-acrilamido-2-metilpropansulfònic (AMPS).

A continuació, es presenta l'estructura química dels monòmers utilitzats en la síntesi del polímer floculant estudiat en aquest projecte:



Fig. 7: Estructura química dels monòmers utilitzats en la síntesi del polímer floculant

La fase orgànica la formen fonamentalment el dissolvent, que és el medi continu on té lloc la reacció de polimerització i els emulsionants o tensioactius.

- **Dissolvent:** els productes comercials disponibles en el mercat utilitzen com a dissolvent una fracció destil·lada i hidrogenada del petroli per a reduir al màxim el contingut d'espècies aromàtiques. També s'utilitzen olis minerals i olis de vaselina si el que es vol és una fase orgànica no volàtil.
- **Emulsionants:** els emulsionants formen el sistema tensioactiu que permet emulsionar la fase aquosa dins la fase oli. Aquest sistema tensioactiu pot estar constituït per un o més emulsionants, els quals poden ser no iònics, aniònics, catiònics o zwitteriònics. Alguns exemples d'emulsionants habitualment utilitzats són els que es presenten a continuació: alcohols grassos etoxilats o propoxilats, copolímers de bloc OE-OP, èsters grassos de sorbitan, sorbitan polietoxilat, èsters grassos de glicerina etoxilats o propoxilats, etc.

La selecció de l'emulsionant depèn de la naturalesa de la fase orgànica i de la composició de la fase aquosa. També depèn de la proporció de fase aquosa respecte la fase oli. La formació d'una emulsió inversa depèn de la selecció adequada del sistema tensioactiu, de la seva concentració tenint en compte la concentració micel·lar crítica i el balanç hidrofílic-lipofílic.

Qualsevol sistema tensioactiu no és adequat per aconseguir emulsions polimèriques estables encara que ho siguin les emulsions formades pels monòmers corresponents abans de polimeritzar.

A més dels components principals esmentats anteriorment, una emulsió inversa per tal de duu a terme un procés de polimerització es compon també d'una sèrie d'additius:

- Agents reticulants
- Reguladors del pes molecular
- Iniciadors radicalaris
- Agents inversors

- Els agents reticulants (crosslinking agents) són components que permeten obtenir un polímer reticulat. En absència d'aquest tipus d'agents, l'estructura polimèrica del polímer serà essencialment lineal.



Estructura lineal d'un polímer Estructura reticulada d'un polímer

- Els agents reguladors del pes molecular o agents de transferència de cadena (chain transfer agents, CTA) permeten regular la longitud de les cadenes polimèriques i, consegüentment, permeten regular el pes molecular del polímer final.

Com major sigui la proporció de CTA, menor serà la longitud de les cadenes polimèriques i, aleshores, menor serà el pes molecular del polímer resultant.

- Els iniciadors radicalaris són els additius que inicien la polimerització i fan possible l'addició dels monòmers entre sí donant lloc a la cadena polimèrica. Existeixen diferents tipologies d'iniciadors radicalaris. Entre els més comuns es troben els iniciadors radicalaris tipus redox i els iniciadors radicalaris de tipus azo. El principi bàsic de funcionament és comú a tots ells: a una temperatura donada, l'iniciador descompon generant radicals lliures que són els que catalitzen l'inici de la reacció en cadena entre els monòmers. Depenent del tipus d'iniciador utilitzat, varia la temperatura a la qual té lloc l'inici de la polimerització. Normalment, els iniciadors redox comencen a actuar a baixes temperatures mentre que els iniciadors radicalaris tipus azo presenten unes temperatures de descomposició tèrmica majors. En aquest projecte s'ha utilitzat un iniciador de tipus azo.

- Els agents inversors són additius que normalment s'incorporen a la formulació una vegada ha finalitzat el procés de polimerització. Són imprescindibles perquè l'emulsió polimèrica obtinguda sigui capaç de dissoldre's adequadament en aigua amb l'ajuda d'agitació. Els agents inversors poden ser tensioactius no iònics, aniònics, catiònics o

amfòters. Generalment el HLB (balanç hidrofílic-lipofílic) del sistema tensioactiu inversor sol ser superior al HLB del sistema emulsionant mencionat anteriorment.

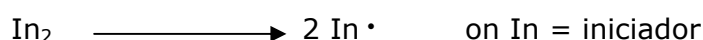
1.2.1. Mecanisme de polimerització en cadena

El mecanisme de reacció que té lloc en la polimerització en emulsió inversa s'anomena mecanisme de polimerització radicalària en cadena i es divideix en les etapes següents:

A. Iniciació

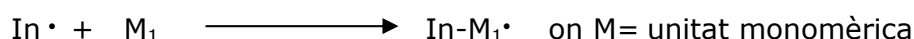
1) Un iniciador genera espècies radicalàries lliures, és a dir, espècies químiques amb electrons desaparellats d'elevada reactivitat. Existeixen dos metodologies principals, per les quals es formen els radicals lliures per a iniciar una reacció de polimerització: per ruptura homolítica d'un enllaç simple o per transferència d'electrons des d'un ió o una molècula. L'homòlisi d'un enllaç simple s'aconsegueix normalment per acció de calor, existint molts compostos que pateixen termòlisi en un rang de temperatures que oscil·la entre 50°C i 100°C.

Així:



Com a exemples d'iniciadors radicalaris més utilitzats podríem destacar l'AIBN, el peròxid de benzoïl,...

2) El radical generat, $\text{In} \cdot$ reacciona amb una molècula de monòmer M:

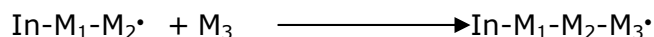
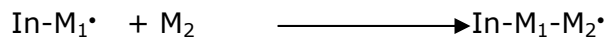


Així, la reacció inicial de la polimerització radicalària està determinada per dues etapes: la descomposició tèrmica de l'iniciador i l'addició radical d'aquest al primer monòmer. La velocitat de reacció depèn de la cinètica de descomposició de l'iniciador ja que el radical que resulta de la descomposició de l'iniciador és una espècie altament reactiva que reacciona amb facilitat amb el doble enllaç d'una primera molècula de monòmer per formar un enllaç covalent i una altra espècie radicalària en la posició terminal del monòmer.

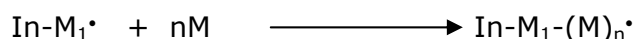
Aquest radical terminal és ara capaç d'agregar una altra unitat de monòmer no saturada, el què condueix al creixement de la cadena polimèrica a l'etapa de propagació.

B. Propagació

En aquesta etapa es produeix el creixement de la cadena polimèrica mitjançant l'addició de diferents unitats de monòmer al radical lliure generat a la segona reacció de la primera etapa d'iniciació.



Així, la reacció de propagació es podria resumir de la següent manera:

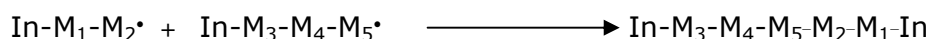


Aquesta reacció presenta una menor energia d'activació que l'etapa inicial d'iniciació.

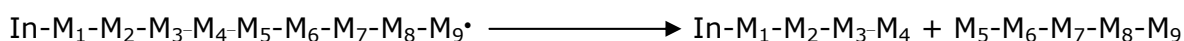
C. Terminació

La reacció de terminació es pot produir seguint diferents mecanismes:

- a) Per acoblament de dues cadenes polimèriques radicalàries per a generar una supercadena



- b) Per desproporció de dues unitats d'una cadena radicalària



1.2.2. Propietats dels productes de polimerització

Les característiques dels productes de polimerització, tant del polímer com del làtex depenen fonamentalment de la formulació.

Polímers

La polimerització en microemulsió permet obtenir pesos moleculars molt elevats, al voltant de 10^6 - 10^7 g/mol, encara que l'estructura dels polímers de major pes molecular no es coneix amb seguretat, i normalment, la distribució de pesos moleculars quan es coneix sol ser molt ampla.

En general, s'ha descrit que com major és la relació entre la massa dels monòmers i la dels tensioactius, major és el pes molecular i la mida de la micel·la. Un altre efecte de la polimerització en microemulsió és que afavoreix la formació de copolímers a l'atzar, és a dir, polímers on l'ordre dels monòmers en l'estructura final del polímer és totalment aleatori i no segueix cap tipus d'ordre.

Làtexs

Les mides de les micel·les obtingudes mitjançant polimerització en microemulsió són molt inferiors que les obtingudes per polimerització en emulsió convencional, però, el tamany de les micel·les finals és major que el de les micel·les inicials.

El tamany de les micel·les depèn de la microestructura inicial de la microemulsió.

En aquest projecte s'obtenen làtex de mida de micel·la comprès entre 100 i 700 nm.

1.3. Coagulants i floculants

Els mètodes convencionals de separació sòlid-líquid, tals com filtració, sedimentació, centrifugació i flotació, no es poden utilitzar directament sobre suspensions estables de sòlids en líquids amb baixa concentració de sòlids. Amb l'objectiu d'afavorir la separació sòlid-líquid es realitza, amb l'ús d'unes substàncies anomenades coagulants i floculants, una etapa prèvia de coagulació-floculació que desestabilitza aquestes suspensions i permet la separació sòlid-líquid molt més eficaçment.

1.3.1. Suspensions col·loïdals

En els medis líquids i, particularment, en els medis aquosos, existeixen espècies orgàniques i inorgàniques en forma sòlida i en dissolució.

Aquests dos tipus d'estat en què es poden trobar les espècies orgàniques i les inorgàniques es diferencien pel tamany de partícula.

◦Els compostos en dissolució són:

- Compostos inorgànics, ions i/o compostos orgànics de baix pes molecular amb una mida de partícula d'almenys $10^{-3} \mu\text{m}$;
- Compostos solubles orgànics d'elevat pes molecular, com ara proteïnes o polímers, amb una mida de partícula que oscil·la entre 10^{-3} i $10^{-2} \mu\text{m}$.

◦Els compostos sòlids són:

- Col·loïdes de mida de partícula que oscil·la entre $10^{-2} \mu\text{m}$ i $1 \mu\text{m}$
- Materials en suspensió amb una mida de partícula superior a $1 \mu\text{m}$

Les partícules col·loïdals, invisibles a simple vista, presenten una elevada àrea superficial (l'àrea superficial és inversament proporcional al diàmetre de partícula) i poden formar suspensions estables durant llargs períodes de temps.

L'estabilitat d'una suspensió col·loïdal depèn de l'equilibri entre dos tipus de forces involucrades de sentit oposat: les forces intermoleculars de Van de Waals i la força d'interacció electrostàtica entre partícules col·loïdals.

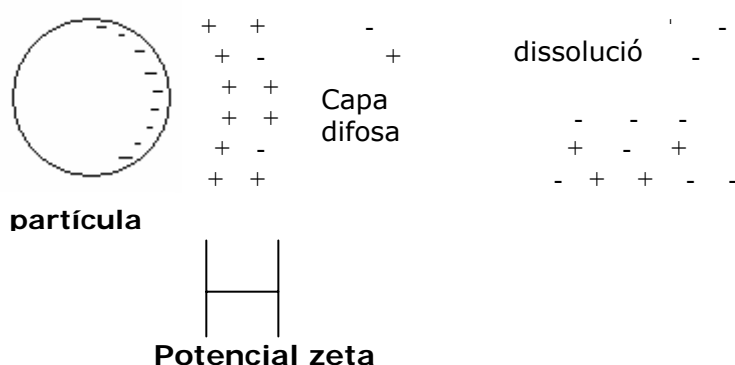
Aquestes dues forces actuen de manera diferent depenent de la naturalesa intrínseca de les partícules col·loïdals; que poden ser hidrofíliques (per exemple, molècules d'aigua adsorbides a la seva superfície) o hidrofòbiques.

Les partícules col·loïdals de naturalesa hidrofòbica (per exemple, l'argila) formen suspensions estables degut a que la seva càrrega superficial és la mateixa i existeix una repulsió entre partícules col·loïdals amb càrrega superficial del mateix signe.

Aquesta càrrega superficial pot provenir d'una adsorció selectiva d'un ió a la superfície de la partícula o bé de la pròpia superfície (defectes de la xarxa cristal·lina).

La superfície de la partícula elèctricament carregada es troba a un potencial diferent del dissolvent del medi. L'equilibri electrostàtic entre la superfície de la partícula i el dissolvent s'aconsegueix mitjançant dos capes de transició.

La primera capa roman juntament a la superfície de la partícula col·loïdal. La segona capa, separada de la primera per un pla de cisalla, és més difosa (distribució aleatòria i menys concentrada de la càrrega)



La diferència de potencial entre la capa adjacent a la superfície de la partícula i la dissolució s'anomena potencial zeta. Aquesta diferència de potencial oscil·la entre 10 i 200 mV. Quan aquesta diferència de potencial zeta val 0, les partícules tendeixen a aglomerar-se sota la influència de les forces de Van der Waals i la suspensió col·loïdal deixa de ser estable.

Les partícules col·loïdals de naturalesa hidrofílica (generalment substàncies orgàniques) deuen la seva estabilitat a capes de molècules d'aigua enllaçades a la seva superfície. Els enllaços presenten una naturalesa química i les càrregues electrostàtiques juguen un paper secundari. Les capes de molècules d'aigua eviten l'aglomeració entre partícules. En aquest cas, no existeix una interfase real entre la partícula i el dissolvent.

Les càrregues tenen una elevada influència en la solubilitat de les partícules col·loïdals hidrofíliques. La importància del paper de les càrregues depèn del grau d'ionització dels grups funcionals de les partícules que, a la vegada, depèn del pH del medi.

Les suspensions col·loïdals de partícules hidrofíliques es troben constituïdes per una gran quantitat de partícules col·loïdals o bé per agregats de petites partícules.

En alguns casos, les partícules col·loïdals hidrofíliques poden adsorbir-se a la superfície de partícules col·loïdals hidrofòbiques, tal com partícules d'argila, i dotar de propietats hidrofíliques a la partícula hidrofòbica. Les suspensions col·loïdals formades per les característiques esmentades anteriorment són molt estables.

1.3.2. Coagulació

El tractament de coagulació consisteix en la desestabilització d'una suspensió col·loïdal utilitzant productes d'elevada densitat de càrrega iònica. Poden ocórrer dos tipus de mecanismes:

En un primer mecanisme, els cations són addicionats a la suspensió col·loïdal en una quantitat estequiomètrica per a neutralitzar les càrregues negatives.

La coagulació ocorre directament per neutralització de la càrrega.

Aquest tipus de coagulació s'utilitza en el tractament d'aigua potable amb cations de ferro o alumini.

Un segon tipus de mecanisme de coagulació s'aconsegueix utilitzant polímers de baix pes molecular (LMW= 20000 a $1 \cdot 10^6$ g/mol) amb una elevada càrrega catiònica.

Quan aquest tipus de polímer es troba en contacte amb partícules aniòniques, les seves cadenes poden ser adsorbides en la superfície de les partícules col·loïdals generant-se regions de naturalesa catiònica.

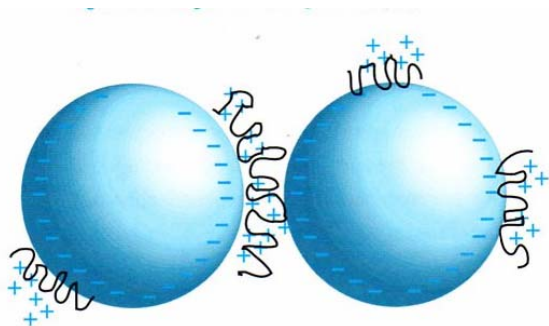


Fig. 11: Mecanisme de coagulació utilitzant

Un polímer de baix pes molecular

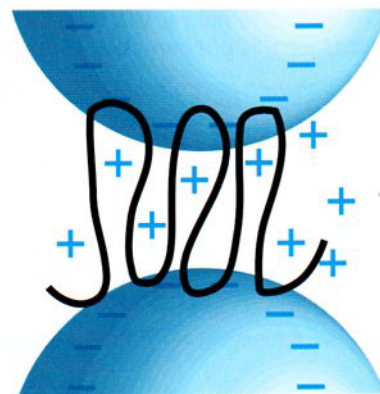


Fig. 12: Unió entre dues partícules col·loïdals

Font: Water Soluble Polymers ; SNF Floerger

Aquesta adsorció d'ions de càrrega oposada redueix el potencial de la superfície i la protecció de les partícules. L'adsorció de cadenes polimèriques que contenen cations sobre les partícules col·loïdals de càrrega negativa produeix que es generin dipols

permanents que afavoreixen l'atracció entre partícules col·loïdals i la seva col·lisió. Les forces de Van der Waals tenen un paper important mantenint enllaçades les dues partícules i desestabilitzant la suspensió.

El procés de coagulació a través d'aquest tipus de mecanisme generalment produeix elevats graus d'agregació degut al mecanisme de neutralització de càrrega elèctrica.

1.3.3. Floculació

S'anomena floculació al procés de desestabilització d'una dispersió col·loïdal hidròfoba mitjançant la unió de partícules col·loïdals utilitzant polímers, generalment sintètics, d'elevat pes molecular ($>10^6$ g/mol) anomenats floculants. Els floculants es divideixen en no iònics, aniònics i catiònics. Els polímers no iònics comercialment disponibles estan basats en acrilamida, els aniònics són copolímers d'acrilamida i un monòmer aniònic (sals d'àcid acrílic o 2-acrilamida-2-metil-propanosulfonat sòdic (AMPS)), i els polímers catiònics són copolímers d'acrilamida i un monòmer catiònic (bàsicament clorur d'acriloxietiltrimetilamoni, clorur de metacriloxietiltrimetilamoni,...etc.).

Actualment, els principals processos de fabricació de floculants iònics són la polimerització en massa que dona lloc a productes sòlids i la polimerització en emulsió inversa que dona lloc a productes líquids. No obstant, ambdós processos presenten limitacions que afecten tant al propi procés com a les propietats dels productes i a la seva facilitat d'ús:

- Difícil obtenció de productes estables d'elevat pes molecular i elevada càrrega en el cas dels iònics.
- Difícil obtenció de productes líquids manejables industrialment amb un elevat contingut en matèria activa i elevats pesos moleculars a diferents càrregues. Els productes líquids presenten notables avantatges enfront als equivalents en estat sòlid, com són la seva major facilitat de manipulació, sistemes de dosificació més senzills i controlables, aplicació final més uniforme,...

Però presenten el problema d'encarir els costos de transport si la concentració de matèria activa en el producte final no és suficientment elevada.

- Productes líquids inestables termodinàmicament, en els que es produeixen separacions de fases, degradacions,...després de poques setmanes de la seva fabricació.

Per intentar solucionar aquests problemes, en els últims anys s'han desenvolupat floculants aniònics i catiònics en microemulsió inversa amb un contingut en matèria activa superior al 30%.

El desenvolupament de floculants d'interès comercial exigeix entendre els mecanismes de floculació. La iniciació dels flocs es deu a un mecanisme d'adsorció, aparentment irreversible, dels col·loids al llarg de la cadena de la macromolècula de polímer. L'efecte més o menys eficient d'aquest procés depèn de la concentració de polímer, de la quantitat de partícules col·loïdals i de la mida d'aquestes. Per exemple, un excés de polímer aïllaria les partícules retornant l'estabilitat a la suspensió col·loïdal. L'existència de llocs d'adsorció lliures permet que una mateixa molècula es pugui adsorbir al mateix temps en diverses partícules agregant-les. Concentracions baixes o longituds petites de polímer provocaria la desestabilització total de la suspensió degut a que el nombre de ponts entre cadenes seria insuficient per a que el floc suportés una mínima tensió de cisalla de manera que el floc format seria molt petit. Aquest mecanisme s'anomena mecanisme de floculació per creació de ponts.

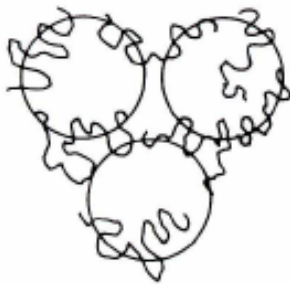


Fig. 8: Representació del fenomen de floculació per formació de ponts

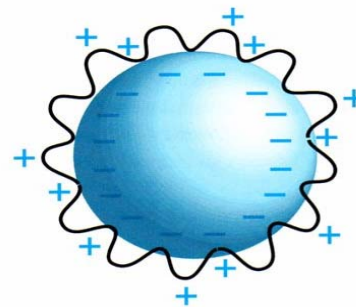


Fig. 9: Partícula aïllada per un excés de polímer

Font: Water Soluble Polymers ; SNF Floerger

Quan s'utilitzen copolímers iònics (polielectròlits) un altre mecanisme d'interès és el de neutralització de càrrega. El mecanisme de neutralització de càrrega té molta importància en processos en els quals el polielectròlit té una càrrega oposada a la de les partícules, afavorint la floculació gràcies a forces atractives de curt abast. En el cas de que la dispersió col·loïdal tingui càrregues del mateix signe que el polielectròlit es pot produir floculació, fins i tot amb l'existència de les forces repulsives de caràcter elèctric presents si el copolímer presenta un elevat pes molecular i s'afegeix una dosi mínima del mateix. Això es deu a que s'afavoreix el mecanisme de floculació per formació de ponts.

La càrrega pot tenir un efecte que faciliti l'expansió del polímer en dissolució degut a la repulsió electrostàtica entre segments de la cadena d'igual càrrega. Aquest procés pot ser esmorteït per un augment de la força iònica del sistema (efecte salí).

El procés de floculació es pot dividir en sis etapes:

- 1) Dispersió del polímer en el medi
- 2) Difusió del polímer cap a la interfase sòlid-líquid
- 3) Adsorció del polímer a la superfície
- 4) Reorganització de les cadenes de polímer
- 5) Creixement dels flocs per col·lisions i adsorcions d'uns flocs amb altres
- 6) Ruptura dels flocs

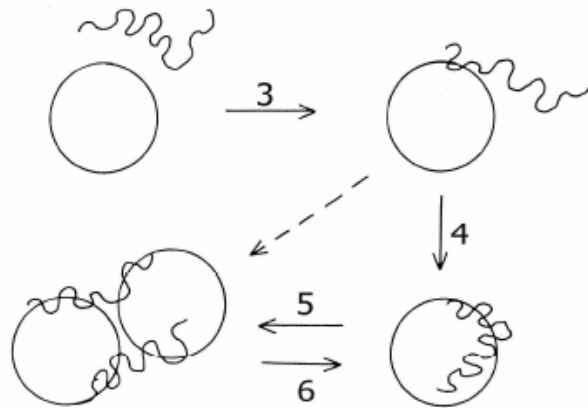


Fig. 10: Esquema general del procés de floculació

El mecanisme d'adsorció és un mecanisme complex que inclou un elevat nombre de paràmetres relacionats amb:

- L'agent coagulant:
 - Estructura de la cadena
 - Densitat de càrrega
 - Pes molecular
- Les partícules col·loïdals:
 - Nombre de llocs disponibles
 - Càrrega superficial
 - Concentració de partícules
- El medi aquós:
 - pH
 - Conductivitat
 - Presència d'altres substàncies
 - Turbulència

El creixement dels flocs es deu a col·lisions i adsorcions dels flocs uns amb els altres. Però, per una altra banda, com més creixen, més fàcil és que es trenquin degut a forces de cisalla.

La mida i quantitat de flocs depèn de les velocitats relatives dels dos sub processos de desenvolupament de flocs: iniciació i creixement dels flocs.

Si la iniciació és més ràpida que el creixement, hi haurà molts flocs de mida petita, i si és al contrari, hi haurà una menor quantitat de flocs de major tamany. Si el fenomen de reorganització de les cadenes de polímer per obtenir una conformació més comprimida és lent, el major volum de microflocs afavoreix les col·lisions produint-se un major nombre de ponts entre partícules que donen lloc al creixement dels flocs. Si, contràriament, la reorganització és ràpida, els microflocs no creixen tant per veure's desfavorida la col·lisió entre ells i, per a una mateixa velocitat de creació de flocs, es produirà una major quantitat d'aquests i de menor tamany.

La resistència dels flocs és de vital importància per aconseguir una separació sòlid/líquid eficient. Normalment, es consideren dos tipus de flocs: resistents i dèbils. Els flocs dèbils se solen obtenir amb polímers de baix pes molecular i presenten una baixa resistència a la tensió per cisalla, disminuint la retenció de sòlids segons augmenta aquesta. No obstant, un floc resistent (obtingut mitjançant un mecanisme en el que s'uneixen diverses partícules mitjançant ponts) manté una bona retenció de sòlids inclús amb elevats nivells de cisalla, i la seva formació exigeix l'ús de floculants d'elevat pes molecular. Però per sobre d'un determinat valor de tensió de cisalla, el floc perd les seves propietats i es converteix en un floc dèbil. Els flocs resistents estan compostos per diverses partícules unides per cadenes de polímer. Per tot això, per a un determinat nivell de cisalla, el floc creix fins a un cert límit a partir del qual pateix ruptures per cisalla (J.Gregory ⁽⁴⁾ indica que un enllaç C-C es pot trencar amb una força de cisalla de 1-10nN).

1.3.4. Polímers floculants i condicions de floculació

Coneguts els mecanismes de floculació és possible establir una relació entre els mateixos i les propietats que han de reunir els polímers floculants. Paràmetres com el pes molecular, la longitud de la cadena, la densitat de càrrega iònica, els entrecreuaments, les ramificacions i insercions i la seva distribució de càrrega al llarg de la cadena tenen un efecte important sobre la qualitat floculant del polímer.

Cadenes lineals i elevats pesos moleculars augmenten el poder floculant mitjançant la unió de partícules per ponts polimèrics, el que permet obtenir un floc més resistent i de major qualitat. S'ha d'evitar un grau de reticulació excessiu en la cadena polimèrica,

donat que augmenta la seva rigidesa, dificultant la seva adaptació a la superfície de les partícules col·loïdals i, en conseqüència, disminuint la capacitat de la cadena per adsorbir-se sobre les partícules.

Les ramificacions i la seva longitud també poden influir en la capacitat floculant d'un polímer. Algunes publicacions descriuen que les cadenes laterals poden actuar com a punts enganxosos que augmenten l'afinitat amb les partícules i milloren la floculació encara que depèn bastant de si es tracta de ramificacions de polimerització, insercions tipus pinta o un altre tipus de ramificació i de la seva longitud.

El tipus i densitat de càrrega iònica del polímer a utilitzar són dues variables que depenen del producte o residu a tractar. Però la distribució de la càrrega elèctrica sí que pot tenir un efecte interessant. Si la distribució de càrrega és homogènia i es produeix floculació per unió de partícules mitjançant ponts, gran part de la càrrega elèctrica estarà en els ponts entre partícules i no podrà neutralitzar la càrrega elèctrica de les partícules en suspensió. Ja s'ha comentat que el fenomen de neutralització de càrrega no preval, però les condicions sempre són millors si la neutralització de càrrega afavoreix la floculació.

Sobre la base anteriorment exposada, els requisits d'un floculant acceptats com a desitjables són:

- 1) Elevat pes molecular, distribució estreta de pesos moleculars (baixa polidispersitat) i cadena lineal
- 2) Elevada concentració de matèria activa (>30% en pes) per a minimitzar costos de transport
- 3) Productes líquids, termodinàmicament estables i amb viscositats manipulables industrialment, que puguin dosificar-se sense necessitat de dissolució o homogeneïtzació prèvies com és el cas, respectivament, dels productes habitualment comercialitzats bé en estat sòlid o bé en emulsió inversa.

Les condicions d'agitació del polímer en la dissolució són un aspecte fonamental per aconseguir una bona floculació.

Tenint en compte que les reaccions d'adsorció del polímer en la superfície de les partícules són irreversibles, el nivell d'agitació ha de ser suficientment elevat per a permetre una ràpida difusió del polímer en la suspensió. A més, degut a que els polímers sovint són utilitzats en dissolucions concentrades i en petites quantitats, s'han de distribuir uniformement en la dissolució.

S'ha de trobar un equilibri en el nivell d'agitació experimental: ha de ser suficientment elevat per a que existeixi difusió i es puguin adsorbir les cadenes polimèriques a la

superfície de la partícula, però, d'altra banda, s'han d'evitar nivells d'agitació elevats per evitar la ruptura del floc.

Com ja s'ha comentat anteriorment, el pH de la dissolució té una influència directa en el comportament de les cadenes polimèriques, però també pot tenir altres efectes.

Ajustant el pH de la dissolució es pot provocar la precipitació d'hidròxids metàl·lics i aquests poden interferir en el procés de floculació, per exemple, capturant les partícules col·loïdals.

La càrrega iònica del polímer depèn del pH de la dissolució.

Els polímers aniònics són bastant efectius en medi bàsic degut a que es produeix la desprotonació del grup funcional àcid carboxílic, mentre que en medi àcid no es produeix aquesta desprotonació.

En canvi, els polímers neutres i catiónics són efectius en medi àcid.

La temperatura de la dissolució està directament relacionada amb la cinètica de les reaccions que intervenen en el procés de coagulació/floculació, de manera que a mesura que disminuïm la temperatura, el procés de floculació es va alentint.

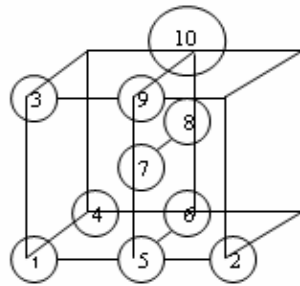
1.4. Disseny d'experiments

Els orígens del disseny d'experiments se situen en els treballs realitzats a l'àrea d'agricultura per l'estadístic anglès Sir Ronald Fischer (1890-1962), on va posar a la pràctica les tècniques de valoració i assaig, especialment els mètodes d'anàlisi de varianza. Entre els anys 1950 i 1960 es va desenvolupar una varietat tan gran de mètodes que, actualment, es poden aplicar a totes les disciplines científico-tècniques. Amb tot això, el disseny d'experiments va esdevenir interessant per a la recerca industrial i especialment per a la tecnologia de processos químics.

Després de 1960, amb la irrupció de la informàtica, aquesta tècnica s'ha convertit un procediment racional per resoldre problemes de recerca i desenvolupament. Per tal d'aplicar-la, cal prèviament una recopilació de tota la informació prèvia existent i realitzar un llistat exhaustiu de les variables que poden influir i de les respostes del sistema. També cal determinar els nivells més adequats per a les variables i plantejar un primer disseny exploratori. En aquest projecte s'ha aplicat aquesta metodologia a l'optimització del procés de síntesi de floculants.

En el procés d'optimitzar una síntesi orgànica, s'ha de determinar, per començar, la importància de les diferents variables que hi intervenen. La figura 13 mostra el

procediment tradicional de “una variable cada vegada”. La figura següent mostra el procediment tradicional “una variable cada vegada”.



**Figura 13: Enfocament tradicional:
una variable cada vegada**

En aquest cas si es vol estudiar la influència de tres variables s'actuarià de la següent manera: se'n modificaria una i les altres dues es deixarien constants. D'aquesta manera, es començaria a assajar la variable “Concentració” a dos nivells diferents, punts 1 i 2, mentre que la variable “Temperatura” i “Temps de reacció” es mantindrien constants al seu nivell més baix. De la mateixa manera es faria l'assaig del punt 3, on es mantindria constant la concentració i el temps del punt 1, però s'incrementaria la temperatura. Pel que fa al punt 4, es tracta de mantenir constants la concentració i la temperatura del punt 1, però el temps de reacció incrementa. Si segons aquest mètode es troba que el punt 5 és el millor pel que fa a la concentració, es fan els punts que surten del 5, és a dir: 6,7,8,9 i 10. Aquest procediment no és gaire adequat, no només pel nombre elevat d'assaigs, sinó perquè les combinacions dels nivells de les variables es fa de forma arbitrària i no sistemàtica. Així, amb la modificació no sistemàtica dels paràmetres, no s'assegura que els resultats dels diferents assaigs siguin comparables. A la zona de les condicions de l'òptim, habitualment és on apareixen interaccions entre els factors, que no poden ser detectades amb el mètode tradicional. El disseny d'experiments funciona d'una manera totalment diferent.

Per introduir més fàcilment en la tècnica del disseny d'experiments, és convenient considerar un seguit de termes que s'utilitzen per a descriure el nostre sistema:

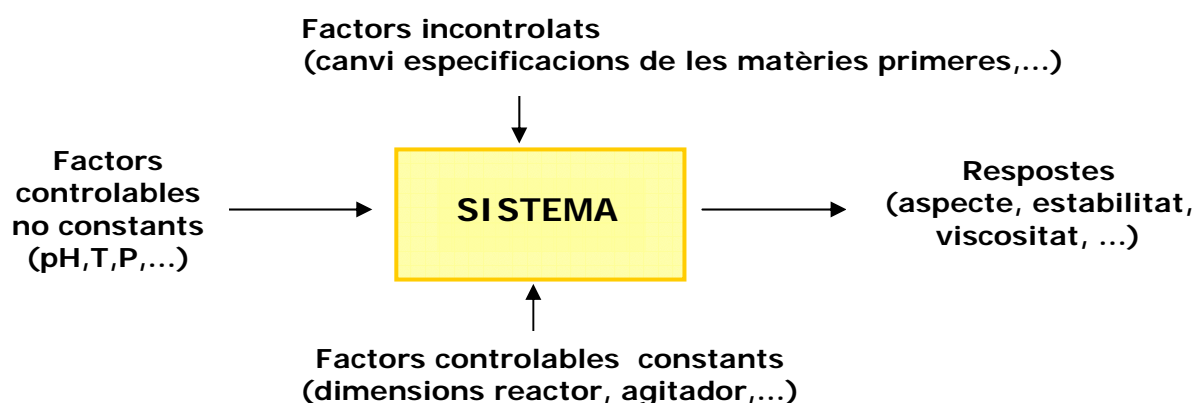


Fig. 14: Representació gràfica de les variables que intervenen en un disseny d'experiments

SISTEMA: està constituït per tres parts diferenciades que interaccionen entre si: les entrades (factors), les transformacions i les sortides (respostes).

FACTOR: variable independent que té una influència sobre el sistema i que volem avaluar de forma directa. Pot ser controlable (durant els assaigs serà controlat, encara que pot restar constant o no) o no controlable (durant els assaigs resta incontrolat). Els valors dels factors en els que es realitzarà l'experimentació s'anomenen NIVELLS. Els nivells poden ser quantitatius (ex:temperatura:70°C) o qualitatiu (ex:catalitzador:redox). La influència d'un factor sobre el sistema la coneixerem en canviar de nivell el factor, és a dir, en passar d'un nivell baix a un nivell alt. Quan s'estudia un sistema, interessa que la major part dels factors siguin coneguts. Els factors desconeguts introdueixen soroll en els resultats i fan difícil la comprensió del comportament del sistema.

	FACTOR	NO FACTOR
Conegut	Desitjable	Complexitat innecessària
Desconegut	Comportament erràtic	Indiferent

RESPOSTA:

Conseqüència/es induïda/es per la influència dels factors sobre el sistema. És o són variables dependents. Poden ser extensives (T) o intensives (densitat), segons depenguin o no de la grandària del sistema (variables proporcionals a la quantitat de substància). També poden ser contínues (viscositat, pH) o discretes, segons el tipus de valors que puguin prendre.

La tasca d'un disseny experimental consisteix en establir les relacions entre els factors i les respostes. L'avaluació dels dissenys experimentals condueix no només a l'objectivació i quantificació segura de la dependència de la resposta dels factors significatius, sinó que en molts casos permet establir models cinètics que descriuen el comportament del sistema.

EFFECTE:

L'efecte d'un factor és el canvi que experimenta la resposta quan el factor passa del nivell baix al nivell alt (variacions de pH, de T,...)

INTERACCIÓ:

Existeix interacció quan la resposta d'un factor depèn del nivell d'un altre factor. Per exemple, l'efecte d'un fàrmac depèn de si prèviament s'ha pres una beguda alcohòlica; el poder blanquejant del perborat en un detergent depèn de la T de rentat,...

Un experiment d'escombrat (screening) és una sèrie d'experiments que es porta a terme per respondre a la qüestió de quines variables influeixen en el sistema.

El problema de l'escombrat es troba sovint al món químic quan:

- S'ha trobat una nova reacció i és necessari determinar quins factors influeixen en el rendiment i en la selectivitat
- Un procediment conegut s'ha de modificar per millorar el rendiment. La millor manera de fer-ho és buscar quines són les variables que realment influeixen
- Un procediment de planta pilot s'ha de passar a la planta industrial. Els factors importants seran els mateixos?
- En desenvolupar un mètode per preparar emulsions, cal determinar quins són els factors, tant de components com de procés que influeixen en l'estabilitat.

En recerca explorativa, el propòsit dels experiments és aportar nova informació. Un disseny experimental és un pla detallat d'una sèrie d'experiments adequadament col·locats de manera que els resultats observats aportin la informació desitjada. És, per tant, molt important que l'experimentador, abans de començar a treballar, defineixi clarament quina serà la resposta.

El disseny d'experiments permet modificar simultàniament totes les variables dins del domini experimental. Amb pocs experiments es poden diferenciar les variables essencials de les variables no essencials i reconèixer la direcció vers la qual hi ha l'òptim. El gran avantatge és modificar simultàniament les variables ja que això redueix enormement el nombre d'assaigs i alhora permet detectar i quantificar interaccions entre variables. De cara a futurs assaigs només es continua treballant amb les variables significatives.

L'ordre en que es porten els assaigs serà aleatori per a reduir al màxim la influència dels errors sistemàtics.

-Els avantatges de la tècnica del disseny d'experiments respecte al mètode tradicional són:

- Mínim nombre d'assaigs
- Racionalització dels resultats
- Informació valiosa i molt completa del sistema
- Més ràpid
- Màxim aprofitament del know-how existent
- Més innovador
- Més pròxim al client

Cal tenir en compte però que no substitueix el coneixement tècnic ni l'experiència.

2. PART EXPERIMENTAL

Introducció general

La part experimental del projecte que s'exposa a continuació pot dividir-se en quatre parts ben diferenciades:

- 1) Introducció i objectius en el disseny d'experiments
- 2) Descripció del procediment experimental per a la síntesi de polímers floculants
- 3) Caracterització dels floculants obtinguts al disseny d'experiments anterior mitjançant viscosimetria, cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) i FTIR.
- 4) Caracterització de floculants d'un nou disseny d'experiments on s'optimitzen els paràmetres agent reticulant/agent tallant de cadenes polimèriques mitjançant la seva aplicació en la deshidratació de fangs provinents d'estacions depuradores.

L'avaluació i l'extracció de conclusions del sistema analitzat es realitza mitjançant la representació gràfica de cada una de les variables caracteritzades utilitzant un programa estadístic.

2.1. Disseny d'experiments per a la síntesi de floculants

2.1.1. Introducció

Tal i com ja s'ha comentat en el capítol anterior, un disseny experimental és un pla detallat d'una sèrie d'experiments adequadament col·locats de manera que els resultats observats aportin la informació desitjada.

El disseny d'experiments permet modificar simultàniament totes les variables dins del domini experimental. Amb pocs experiments es poden diferenciar les variables essencials de les variables no essencials i reconèixer la direcció vers la qual hi ha l'òptim. El gran avantatge del disseny experimental és modificar simultàniament les diferents variables ja que això redueix enormement el nombre d'assaigs experimentals i alhora permet detectar i quantificar interaccions entre variables.

2.1.2. Objectius

L'objectiu d'aquesta primera part experimental és la optimització de la síntesi de floculants amb un rendiment de floculació elevat per a la seva explotació comercial. Aquesta optimització es duu a terme mitjançant un disseny d'experiments de set assaigs en els quals les variables o paràmetres que es modifiquen són: la proporció de fase aquosa, la proporció de fase oli i la proporció de sistema tensioactiu.

A continuació es presenta una figura on es pot observar gràficament el disseny d'experiments amb els set assajos experimentals que es van realitzar:

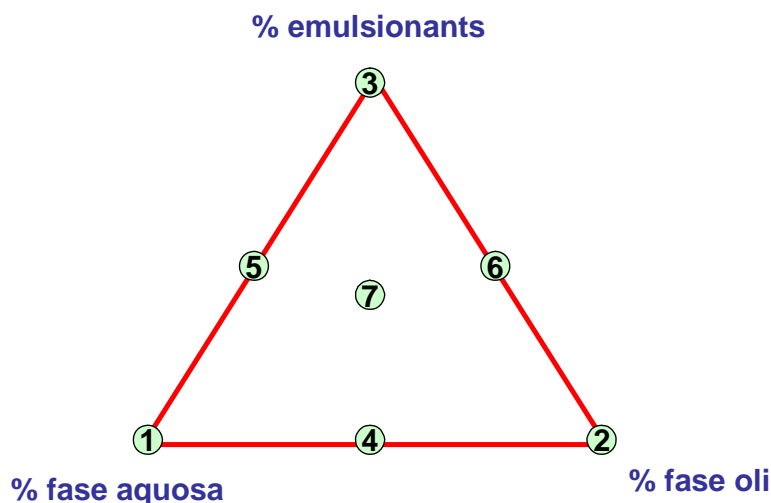


Fig.20: Representació gràfica del disseny de mesclades de tres components ABC estudiat en aquest projecte on $A+B+C=100$

Així, pot observar-se que el disseny d'experiments està constituït per tres variables o factors experimentals (% fase aquosa, % fase oli i % sistema tensioactiu) i per quatre nivells, és a dir, per quatre valors possibles de cada factor o variable independent.

2.1.3. Descripció del sistema

Els sistemes a analitzar contindran diferents percentatges de fase aquosa, fase oli i sistema tensioactiu. On:

- La fase aquosa es troba constituïda per aigua i per monòmer. Del % en pes de fase aquosa constituïda per monòmers, la proporció de monòmer catiònic determina la densitat de càrrega catiònica del polímer. Els polímers floculants sintetitzats mitjançant aquest disseny d'experiments presenten un 45% de cationicitat.
- La fase oli es troba constituïda per un dissolvent parafínic d'elevat punt d'inflamació. Aquests dissolvents parafínics són fraccions lleugeres que provenen de la destil·lació del petroli i que han estat tractades amb hidrogen.
- El sistema emulsionant està constituït per dos tensioactius, que mesclats en les proporcions adequades permeten que l'HLB de la mescla de tensioactius sigui el desitjat. Els set assajos experimentals del disseny d'experiments tenen el mateix valor d'HLB abans de l'inici de la reacció de polimerització i igual a 5,2.

En el procediment experimental per a la síntesi de floculants s'han utilitzat els següents productes:

- Acrilamida en forma de dissolució al 40% directament de proveïdor sense purificar
- Monòmer catiónic en forma de dissolució al 80% directament de proveïdor sense purificar
- Additiu per a l'ajust del pH de la fase aquosa
- Aigua desionitzada la conductivitat de la qual és inferior a $10 \mu\text{S}/\text{cm}^2$
- Iniciador radicalari azoic
- Dissolvent parafínic d'elevat punt d'inflamació ($\sim 100^\circ\text{C}$)
- Sistema tensioactiu constituït per un alcohol secundari etoxilat amb 8 unitats d'òxid d'etilè i un monooleat de sorbitan
- Inversor: alcohol secundari etoxilat amb 8 unitats d'òxid d'etilè

2.1.4. Procediment experimental per a la síntesi de floculants

Una vegada descrits els components més habituals que intervenen en la polimerització en emulsió inversa, es procedeix a descriure les diferents etapes operatòries experimentals a seguir per obtenir un polímer en emulsió inversa.

(veure esquema Fig.21)

2.1.5. Etales del procés de polimerització en emulsió inversa

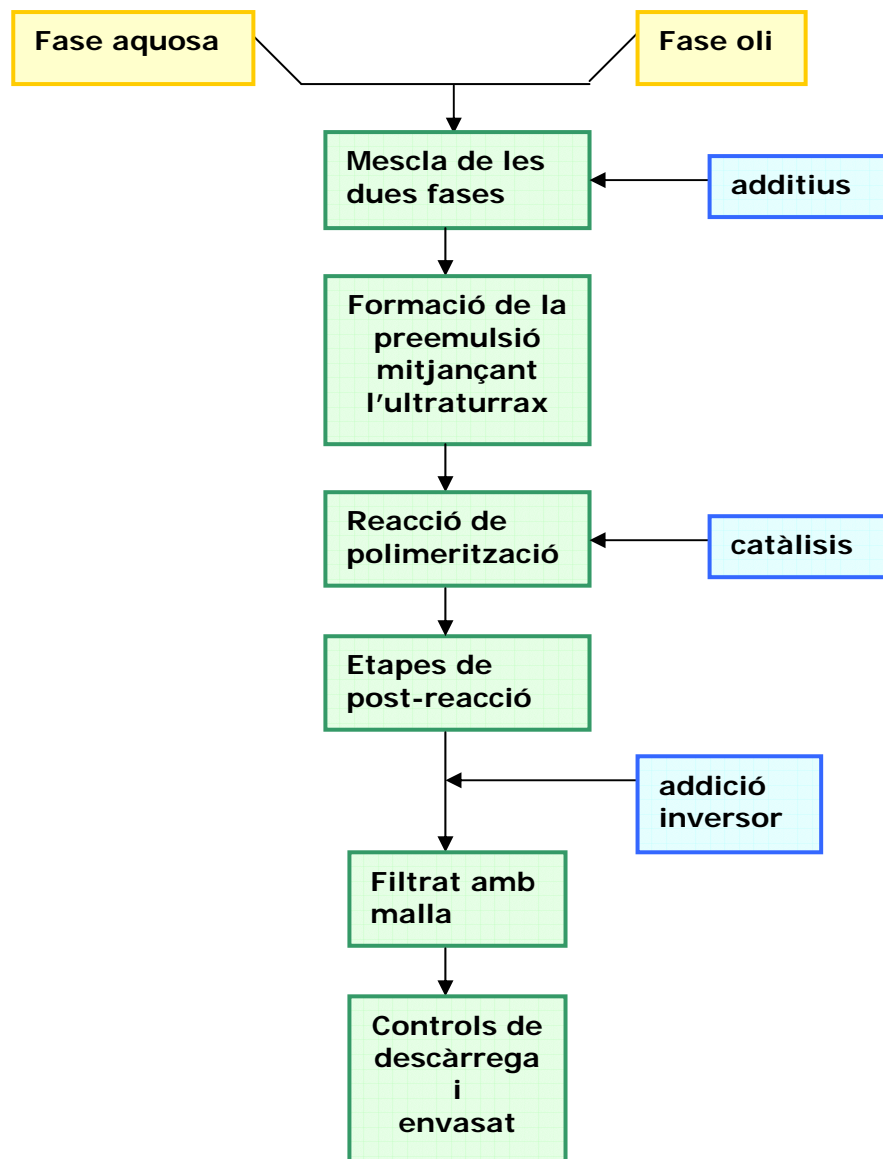


Fig. 21: Etales del procés de polimerització en emulsió inversa

- 1) Primerament, es prepara la fase aquosa i la fase oli per separat en gots de precipitats de 1l. A la fase aquosa s'hi introdueixen els monòmers, un dels quals és un monòmer hidròfil neutre (acrilamida) i l'altre és un monòmer catiònic, els additius necessaris per ajustar el pH, l'iniciador i l'aigua. La fase oli està constituïda per un dissolvent parafínic de punt d'inflamació de l'ordre de 100°C (es tracta d'una fracció lleugera provinent de la destil·lació del petroli i tractada amb hidrogen), i pel sistema emulsionant, que pel què fa a la química tractada en aquest projecte, el sistema emulsionant és una combinació de dos emulsionants, un monooleat d'HLB de l'ordre de 4 i un alcohol polietoxilat d'HLB de l'ordre de 12, de manera que en la formulació s'introdueix en una proporció significativament major l'emulsionant d'HLB menor obtenint un HLB mitjà al voltant de 5 ja que l'expressió que ens defineix l'HLB mitjà del sistema tensioactiu és la que es presenta a continuació:

$$HLB \text{ sistema tensioactiu} = HLB(emulsionant 1) \cdot [emulsionant 1] + HLB(emulsionant 2) \cdot [emulsionant 2]$$

On l'HLB de l'emulsionant 1 és de l'ordre de 4; l'HLB del sistema emulsionant 2 és de l'ordre de 12 i les concentracions de cada un dels emulsionants de l'expressió anterior són en tant per u.

- 2) A continuació, s'addiciona la fase aquosa sobre la fase oli: en aquesta etapa disposem de la fase aquosa i la fase oli per separat utilitzant mescladors independents. La fase aquosa es dosifica sobre la fase oli en presència d'una agitació mitja. En aquesta etapa es forma una emulsió aigua-oli de tamany de partícula gran, és a dir, les gotes d'aigua i monòmer presenten un tamany considerable (i, de fet, en molts casos es poden apreciar i diferenciar a simple vista). Durant l'evolució de tot el projecte, la metodologia emprada per a la síntesi de polímers en emulsió inversa ha consistit en la mescla de monòmers abans de l'inici de la polimerització, però, en determinats processos es contempla la possibilitat de reservar una part dels monòmers en un tanc auxiliar per a ser dosificats amb posterioritat a la formació de la preemulsió, concretament durant l'etapa de polimerització. En aquest cas parlem de processos semi-continus o per dosificació controlada, sent en cada cas diferents els requeriments del reactor per a poder dissipar la calor de reacció en un o altre procés.
- 3) La següent etapa consisteix en la **formació de la preemulsió**: una vegada tenim les dues fases mesclades (la fase aquosa i la fase orgànica), s'incrementa

l'agitació utilitzant un dispositiu ultraturrax que exerceix un efecte de cisalla que micronitza les gotes monòmer+aigua donant lloc a una microemulsió estable. Aquestes microemulsions no són més que petites microgotes d'aigua més monòmer dissolt repartides de manera uniforme al llarg d'un medi continu com és l'oli. Normalment la mida de partícula que s'aconsegueix en aquest tipus de microemulsions obtingudes seguint aquesta metodologia oscil·la entre 0.1 i 10 μm . Així doncs, la transmissió d'energia mecànica a l'emulsió mitjançant l'aparell ultraturrax, permet la transformació d'una macroemulsió a una microemulsió relativament estable on encara no s'ha iniciat la polimerització dels monòmers.

- 4) S'introdueix la preemulsió anteriorment descrita en un baló de reacció de 1L equipat amb un dispositiu de reflux per evitar la pèrdua de dissolvent, un sensor de temperatura (PT100) per a duu a terme el control exacte de la temperatura del producte durant tot el transcurs de la reacció i una entrada de N_2 per a desplaçar l'oxigen dissolt el qual estabilitza els monòmers vinílics evitant la seva polimerització.
- 5) **Etape de polimerització:** les etapes de la reacció de polimerització són les que es presenten a continuació:
 - A. Escalfar la preemulsió amb un bany d'oli que conté propilenglicol fins a la T d'activació. Una vegada s'assoleix aquesta temperatura, s'introdueix un cabal de nitrogen en el baló de reacció suficientment elevat per a desplaçar l'oxigen dissolt i afavorir l'inici de la reacció de polimerització. Aquest cabal de nitrogen es manté constant i aproximadament igual a $250 \cdot 10^3 \text{ ml/min}$ ($15 \text{ m}^3/\text{h}$) fins a la finalització de l'etapa de post-reacció.
 - B. Mantenir a aquesta T d'activació durant un temps preestablert que oscil·la entre 10 minuts i 2 hores (és l'anomenat **període d'activació**: aquesta temperatura d'activació coincideix aproximadament amb la temperatura de descomposició tèrmica de l'iniciador, de manera que es generen radicals lliures que inicien el mecanisme de polimerització radicalària en cadena mencionat anteriorment).
 - C. Inici **rampa tèrmica**: Aquesta etapa consisteix en un procés semiadiabàtic on la calor despresa per la reacció (la reacció de polimerització és una reacció exotèrmica) s'aprofita per a incrementar de forma controlada la temperatura del làtex. El procés és semiadiabàtic ja que part de la calor despresa per la reacció s'extreu mitjançant un sistema refrigerant.

Transcorregut un temps determinat que depèn de la velocitat de descomposició de l'iniciador, s'inicia la reacció de polimerització en cadena que donarà lloc al polímer final. Es tracta d'una reacció exotèrmica ($\Delta H < 0$), de manera que durant la polimerització existeix una alliberació d'energia que cal controlar per evitar una polimerització descontrolada.

- D. Etapa de post-reacció:** aquesta etapa de post-reacció consisteix en augmentar la temperatura entre 65°C i 85°C a través de diverses etapes isotèrmiques. Finalitzada l'etapa de post-reacció, es refreda la microemulsió fins a T ambient.

En aquesta etapa el grau de conversió de la reacció ja ha assolit valors pròxims al 99%. No obstant, encara persisteixen en la mescla de reacció una certa quantitat de monòmers residuals. Així doncs, la finalitat d'aquesta última etapa de post-reacció és reduir el contingut en monòmer de la nostra emulsió per sota d'uns màxims permesos aconseguint-se forçant les condicions de reacció o realitzant petites addicions extra de catalitzador.

- 6) Addició de l'inversor:** s'utilitza un alcohol polietoxilat com a inversor per a permetre que el làtex obtingut sigui emulsionable en aigua.

- 7) Filtrat:** l'aspecte final de l'emulsió polimèrica és el d'un líquid blanquinós vertible l'aspecte del qual varia en funció de la naturalesa i proporció tant dels monòmers de partida com dels dissolvents i emulsionants utilitzats (l'aspecte de l'emulsió final pot ser la d'un líquid límpid incolor fins a una emulsió tindall opaca). Si s'observa l'emulsió obtinguda al microscopi, a vegades poden diferenciar-se les microgotes de polímer dispersades en un medi continu que és el dissolvent o oli.

A continuació, es mostra una relació on hi figuren les variables experimentals que romanen fixes en els set assajos del disseny d'experiments del triangle:

- L'agitació es duu a terme mitjançant un agitador d'àncora funcionant en el mode I-5
- El sistema de refrigeració es realitza amb l'ajuda d'una galleda que conté aigua i gel a aproximadament 5°C
- El sistema experimental inclou un baló de reacció de 1L amb una tapa de 5 boques: en una boca s'hi introdueix l'àncora, en una segona el reflux, en una altra la sonda pel control de la temperatura (PT100), en una altra l'entrada de nitrogen, i una última es tapa amb un tap de vidre per evitar l'entrada d'aire; el sistema també inclou un bany d'oli, un motor per a connectar l'àncora i l'agitació...

- L'entrada de nitrogen s'ha iniciat en tots els assajos experimentals quan la temperatura del producte ha assolit els 40°C.

2.1.6. Disseny experimental

Tot seguit, es representa esquemàticament el dispositiu experimental emprat per a la síntesi dels polímers floculants estudiats en aquest projecte.

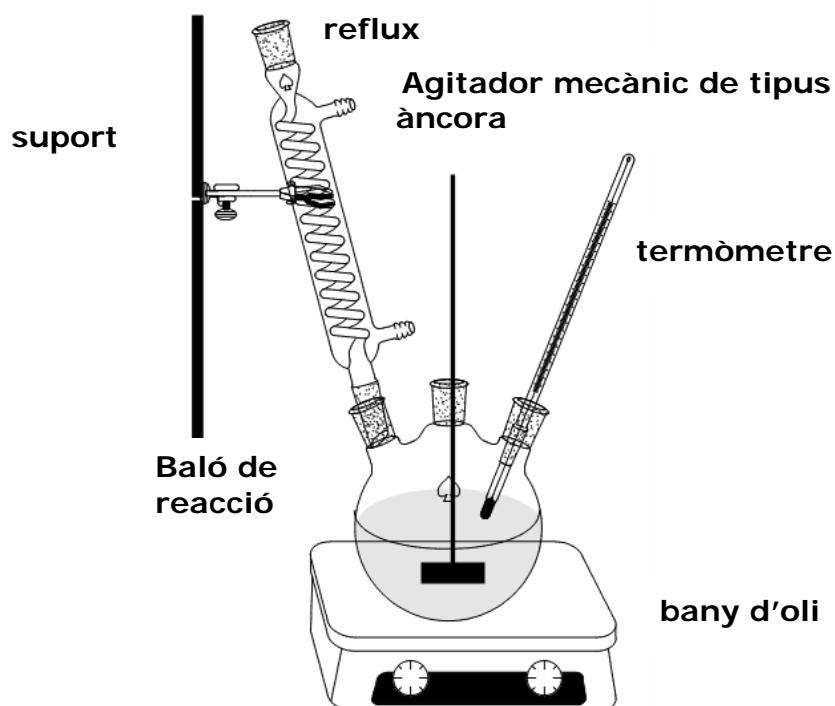


Fig.22: Dispositiu experimental utilitzat per a la síntesi de floculants

2.1.7. Controls de descàrrega

Una vegada sintetitzat el polímer mitjançant el procediment experimental anteriorment exposat, s'envasa en un pot de plàstic de 1L i es realitzen els controls de descàrrega corresponents.

2.1.7.1. Mesura de la viscositat absoluta

La viscosimetria és el mètode més àmpliament utilitzat per a la determinació de pesos moleculars mitjos de polímers, ja que la instrumentació associada és senzilla. La importància de la mesura de la viscositat absoluta radica en el fet que és una mesura ràpida de realitzar, que duu associada una instrumentació fàcil de manipular i senzilla i que ens proporciona una mesura important del control i seguiment del procés.

Procediment experimental

S'introdueixen 25 g de polímer en un got de plàstic i es mesura la viscositat absoluta mitjançant un viscosímetre Brookfield utilitzant un spindle de número 3 i una velocitat de 30 rpm. Aquesta mesura s'efectua abans i després de la incorporació de l'inversor en la microemulsió.

Resultats

Nº d'assaig	Viscositat absoluta en cps (spindle 3;velocitat=30 rpm) Sense inversor	Viscositat absoluta en cps (spindle 3;velocitat=30 rpm) Amb inversor
DEX a1	2476/2382	1652/1742
DEX a2	1120	892
DEX a3	3860	2976
DEX a4	1780	1232
DEX a5	3608	2480
DEX a6	2780	1884
DEX a7	2800	1732

Taula 6: Taula on es mostren les viscositats absolutes sense inversor i amb inversor dels diferents assaigs experimentals que constitueixen el disseny d'experiments.

NOTA: En les caselles on apareix més d'un valor significa que d'aquest assaig se n'han fet replicats

- A continuació, es mostra la representació gràfica de la variable “viscositat absoluta en presència i en absència d’inversor” on s’hi pot apreciar la tendència d’aquesta variable representada en els set assajos experimentals que constitueixen el disseny d’experiments.

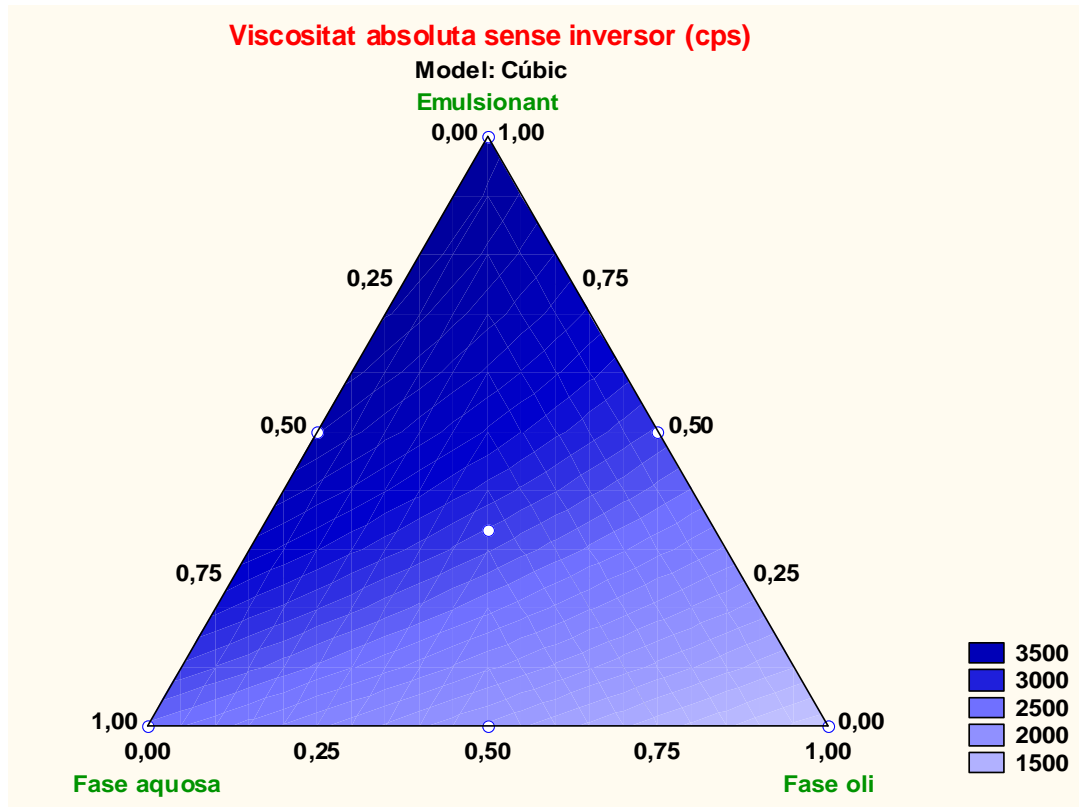


Fig.23 i 24

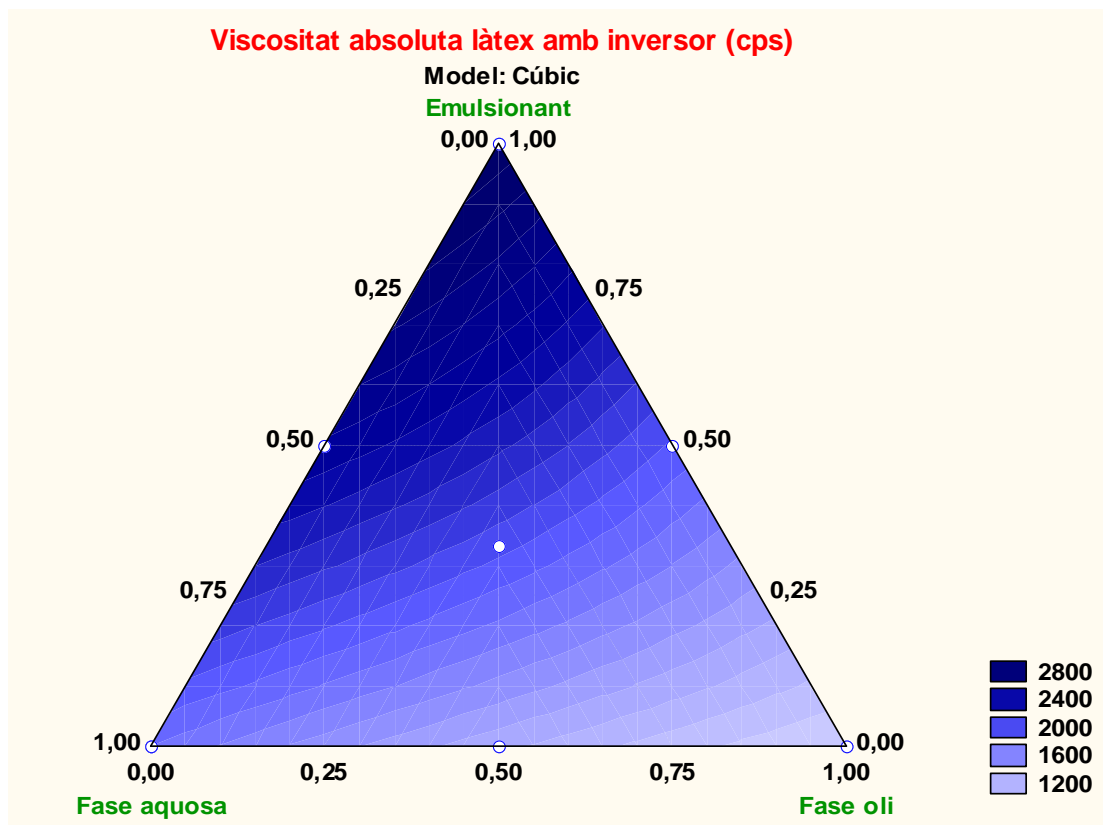


Fig.23 i 24: Representació gràfica de la viscositat absoluta del làtex sense inversor i amb inversor dels diversos assaigs que constitueixen el disseny d'experiments

Pot apreciar-se que la tendència de la viscositat absoluta en absència d'inversor és la següent:

$$\begin{array}{ccc}
 & 3 > 5 > 7 > 6 > 1 > 4 > 2 & \\
 + \text{ viscositat} & \longrightarrow & - \text{ viscositat}
 \end{array}$$

I, la tendència de la viscositat absoluta en presència d'inversor és la que es mostra a continuació:

$$\begin{array}{ccc}
 & 3 > 5 > 7 > 6 > 1 > 4 > 2 & \\
 + \text{ viscositat} & \longrightarrow & - \text{ viscositat}
 \end{array}$$

Per tant, pot observar-se que, tant en absència com en presència d'inversor la tendència de la viscositat és la mateixa.

Conclusions

Així, com a conclusions d'aquest apartat podríem destacar-ne les següents:

- Pot observar-se que la síntesi de polímers floculants produïts a través del procediment experimental presentat anteriorment permet la síntesi de làtex d'una manera repetitiva i reproducible ja que dos replicats d'un mateix assaig experimental proporcionen resultats de viscositats molt similars.
- La viscositat del làtex tant en absència com en presència d'inversor disminueix a mesura que augmenta la proporció de fase oli. Aquest fet podria explicar-se tenint en compte que a l'augmentar la fase oli, augmenta el volum de la fase oli i, conseqüentment, disminueix la densitat de micel·les.
- Pot apreciar-se, també, que l'addició de l'inversor produeix una disminució considerable de la viscositat del làtex generant un producte més líquid, un producte més fàcilment manipulable, vertible,...fet que és prou interessant des del punt de vista de l'aplicació principal de deshidratació de fangs d'aquests polímers floculants sintetitzats.
- La variació de viscositats absolutes obtingudes en aquest disseny d'experiments permet l'obtenció de productes més fàcilment manipulables que d'altres i aquest fet pot ser interessant segons l'aplicació per la que es vulgui utilitzar el làtex o segons el desig del client.
- El model que s'ha utilitzat per a la representació d'aquesta variable és un model cúbic; de manera que pot considerar-se que aquest model permet reproduir amb exactitud els resultats obtinguts en aquests set assajos experimentals ja que

s'observa que els set punts corresponents als set assajos es troben dins la superfície generada per aquest model cúbic (figura 24 i 25).

2.1.7.2. Mesura de la viscositat UL de làtex utilitzant com a dissolvent aigua destil·lada

La mesura de la viscositat UL d'un làtex és més lenta i feixuga que la mesura de la viscositat absoluta ja que requereix preparacions de dissolucions intermèdies i dispositius més sofisticats; però, d'altra banda, les dissolucions diluïdes dels polímers proporcionen una aproximació del pes molecular mig del polímer.

Procediment experimental

1) Determinació del percentatge de matèria seca de la mostra:

Primerament, es pesa en una balança de precisió una placa d'alumini buida i s'anota el seu pes (**TARA**). Seguidament i mitjançant una pipeta d'un sol ús, es pesa aproximadament 1 g de mostra a la placa d'alumini. S'anota el pes obtingut de la placa d'alumini més el producte (**P_h**). A continuació, s'introdueix la placa d'alumini amb el producte en una estufa a 140°C durant exactament una hora.

Una vegada superat aquest període de temps, es pesa a la balança de precisió la placa d'alumini amb el producte sec (**P_s**). Es va repetint aquesta operació fins a observar que la segona xifra decimal del pes de la placa d'alumini amb el producte sec ja no varia.

Es calcula el percentatge de matèria seca de la mostra utilitzant l'expressió següent:

$$\% \text{ matèria seca} = \frac{P_s - TARA}{P_h - TARA} \cdot 100$$

Resultats de l' estudi de la matèria seca

A continuació, es presenta una taula on hi figuren els valors de % de matèria seca obtinguts per al disseny d'experiments del triangle DEX a:

Nº d'assaig	% de matèria seca teòrica	% de matèria seca (replicat 1)	% de matèria seca (replicat 2)	Promig % de matèria seca
DEX a1	43,25	47,81	48,23	48,02
DEX a2	41,54	45,25	45,78	45,52
DEX a3	44,45	49,99	50,40	50,20
DEX a4	42,42	45,88	45,75	45,82
DEX a5	43,86	47,36	48,85	48,11
DEX a6	43,01	46,20	46,54	46,37
DEX a7	43,06	48,90	49,40	49,15

Taula 7: Taula on es mostra el percentatge de matèria seca de dos replicats dels làtexs i la seva mitja dels diferents assaigs experimentals que constitueixen el disseny d'experiments.

Tal i com pot observar-se en la taula anterior, l'evolució del percentatge de la matèria seca teòrica dels set assaigs experimentals **DEX a** és la següent:

$$\begin{array}{ccc}
 3 > 5 \geq 1 \geq 7 \geq 6 > 4 > 2 \\
 + \% \text{ matèria seca} & \longrightarrow & - \% \text{ matèria seca}
 \end{array}$$

I, la tendència observada en el percentatge de matèria seca experimental en els set assaigs **DEX a** és la que es mostra a continuació:

$$\begin{array}{ccc}
 3 > 7 > 5 > 1 > 6 > 4 > 2 \\
 + \% \text{ matèria seca} & \longrightarrow & - \% \text{ matèria seca}
 \end{array}$$

Si s'observen i es comparen ambdues tendències, pot observar-se que els resultats teòrics són molt similars als obtinguts experimentalment.

2) Determinació del percentatge de **matèria activa** de la mostra

El percentatge de matèria activa de la mostra s'obté mitjançant la següent equació:

$$\% \text{ matèria activa mostra} = \frac{\% \text{ matèria activa teòrica}}{\% \text{ matèria seca teòrica}} \cdot \% \text{ matèria seca experimental}$$

- On el % de matèria activa teòrica s'obté de la suma dels % en pes dels monòmers presents en la formulació del polímer
- On el % de matèria seca teòrica s'obté de la resta dels % de sòlids responsables de la destrucció dels monòmers residuals al % de sòlids totals presents a la formulació

3) Càlcul dels grams de mostra (**W₀**) necessaris per a la realització d'una dissolució de làtex al 0.2% de matèria activa.

$$g \text{ làtex} = \frac{0.2}{\% \text{ matèria activa experimental}} \cdot 3$$

4) Preparació de les dissolucions de làtex al 0.2% de matèria activa

- En un vas de precipitats allargat de 400 ml es pesen 200 g d'aigua destil·lada (no ha de ser necessàriament aigua destil·lada comprada) en una balança de precisió. A continuació, es col·loca aquest vas de precipitats sota agitació mecànica mitja (400-500 rpm) observant la formació d'un vòrtex en l'aigua i evitant que aquest vòrtex sobrepassi l'altura del vas de precipitats.

Tot seguit, en la balança de precisió, es tara una xeringa de 2 ml amb la punta de la xeringa plena d'emulsió de polímer. S'introdueix en aquesta xeringa de 2 ml els grams d'emulsió calculats (**W₀**) per a la preparació de la dissolució al 0.2% de làtex intentant que els dos primers decimals del pes real pesat d'emulsió (**W₀**) coincideixin amb el pes teòric calculat **W₀**.

Seguidament, s'introdueix l'emulsió continguda en la xeringa de 2 ml a l'interior del vas de precipitats de 400 ml sotmès a agitació seguint la metodologia següent: s'acosta la xeringa a prop del coll del vas de precipitats apuntant cap al centre del vòrtex que es genera degut a l'agitació i, evitant una injecció brusca de l'emulsió que pugui provocar pèrdues de dissolvent, s'introdueix lentament el contingut de la xeringa.

A continuació, una vegada abocat el contingut de la xeringa, es pesa la mateixa i s'anota el pes **W_i**.

Coneixent el pes de la xeringa després de l'addició de l'emulsió **W_i** i el pes de l'emulsió introduïda inicialment en la xeringa **W₀**, es pot determinar exactament el pes d'emulsió que s'ha addicionat a l'interior del vas de precipitats (**W_f**) mitjançant l'expressió:

$$W_f = W_i - W_0$$

Es deixa sota agitació mecànica vigorosa (800-900rpm) la dissolució anteriorment preparada durant aproximadament 20 minuts. Una vegada superat aquest període de temps, s'addiciona una determinada quantitat d'aigua destil·lada que varia depenent de

la matèria activa del polímer tractat i del pes d'emulsió introduïda. La quantitat d'aigua destil·lada que cal addicionar es calcula seguint l'equació següent:

$$ml \text{ aigua destil·lada} = W_f \cdot \% \text{ matèria sec a} \cdot 5 - 200,05$$

Després de l'addició de la quantitat d'aigua destil·lada calculada mitjançant l'expressió anterior, s'addicionen dos gotes d'inversor (alcohol isotridecíclic 8 MOE prèviament escalfat a l'estufa a 40°C i agitat per assegurar una completa solubilització i homogeneïtzació de l'inversor).

Posteriorment a l'addició de l'inversor, es manté l'agitació a 800-900 rpm durant uns 20 minuts aproximadament.

NOTA: És convenient que durant els períodes d'agitació mecànica s'utilitzi una espàtula metàl·lica per a facilitar la dissolució del polímer en l'aigua, de manera que és recomanable fregar els canvis de geometria de l'àncora i les parets del vas de precipitats per obtenir mesures de viscositat fiables i reproduïbles.

Resultats de l'estudi de viscositats al 0,2% de matèria activa de làtex

Tot seguit, es presenta una taula on hi figura els valors de viscositats al 0,2% de matèria activa obtinguts per al disseny d'experiments del triangle estudiat.

Nº d'assaig	Viscositat al 0,2% de matèria activa (cps) REPLICAT 1	Viscositat al 0,2% de matèria activa (cps) REPLICAT 2
DEX a1	3260	3200
DEX a2	2955	2845
DEX a3	3010	2870
DEX a4	2910	2975
DEX a5	3005	2950
DEX a6	2925	2945
DEX a7	3565	3675

Taula 8: Taula on es mostren les viscositats al 0,2% de matèria activa de dos replicats dels diferents assaigs experimentals que constitueixen el disseny d'experiments.

A continuació, es mostra la representació gràfica realitzada amb el programa informàtic estadístic on es presenta la tendència en els valors de viscositats de les dissolucions al 0,2% de matèria activa dels diversos làtexs obtinguts en el disseny d'experiments DEX a. Per a la representació gràfica de la viscositat al 0,2% de matèria activa s'utilitzen les dades obtingudes per al replicat 1 ja que pot observar-se que els resultats que s'obtenen per als dos replicats són molt similars.

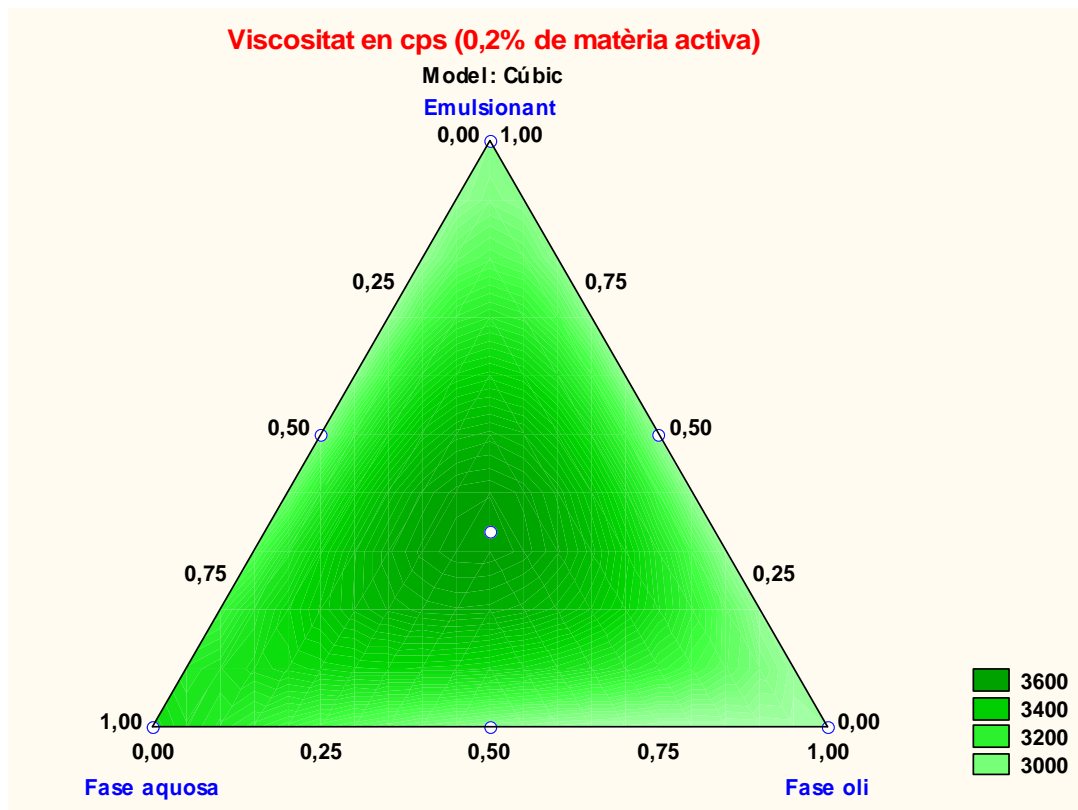


Fig. 25: Representació gràfica de la viscositat al 0,2% de matèria activa en cps dels diversos assaigs que constitueixen el disseny d'experiments

Conclusions de l'estudi de viscositats al 0,2% de matèria activa de làtex

Així, com a conclusions principals d'aquest apartat podríem destacar-ne les següents:

- Pot observar-se que el valor superior de viscositat de les dissolucions de làtex al 0,2% de matèria activa correspon al punt central, a l'assaig DEX a 7 (3600 cps); mentre que els valors menors corresponen als punts DEX a2 i DEX a6 (al voltant de 2900 cps).
- Així doncs, pot afirmar-se que existeixen variacions en el pes molecular mig dels polímers sintetitzats, però aquestes diferències no són significatives.
- També pot observar-se que els resultats obtinguts de viscositat al 0,2% de matèria activa per als dos replicats del disseny experimental són prou similars, aleshores, el mètode emprat per a la mesura de la viscositat del làtex al 0,2% de

matèria activa, és un mètode acceptablement reproduïble tot i que es podria millorar introduint millores en el procés i en els equips per a la dissolució del polímer.

- El model que s'ha utilitzat per a la representació d'aquesta variable és un model cúbic; de manera que pot considerar-se que aquest model permet reproduir amb exactitud i fiabilitat els resultats obtinguts en aquests set assajos experimentals ja que s'observa que els set punts corresponents als set assajos es troben dins la superfície generada per aquest model cúbic (figura 25).

Mesura de la viscositat UL

5) Preparació de les dissolucions al 0,00667% de matèria activa del làtex per a la mesura de la viscositat UL

S'introdueix mitjançant una xeringa de 10 ml en un vas de precipitats allargat de 400ml, 10 ml de dissolució de làtex al 0,2% preparada tal i com s'ha exposat anteriorment i, sense tarar la balança, s'addiciona aigua destil·lada fins assolir els 300 g de dissolució. A continuació, s'agita la solució obtinguda mitjançant un agitador mecànic a 800-900rpm durant aproximadament un minut.

6) S'introdueixen 16 g de la dissolució de làtex al 0,02% al dispositiu per a la mesura de la viscositat UL utilitzant l'spindle 0 i a 60rpm. S'anota la lectura de la viscositat als 30 segons i a 25°C.

Resultats de l'estudi de viscositat UL

A continuació, es mostra una taula on hi figuren els valors de viscositat de la dissolució del làtex al 0,00667% de matèria activa.

Nº d'assaig	Viscositat al 0,00667% de matèria activa (cps) REPLICAT 1	Viscositat al 0,00667% de matèria activa (cps) REPLICAT 2
DEX a1	4,65	4,60
DEX a2	3,65	3,52
DEX a3	3,61	3,62
DEX a4	3,65	3,57
DEX a5	3,67	3,57
DEX a6	3,66	3,68
DEX a7	6,60	6,61

Taula 9: Taula on es mostren les viscositats al 0,00667% de matèria activa de dos replicats dels diferents assajos experimentals que constitueixen el disseny d'experiments

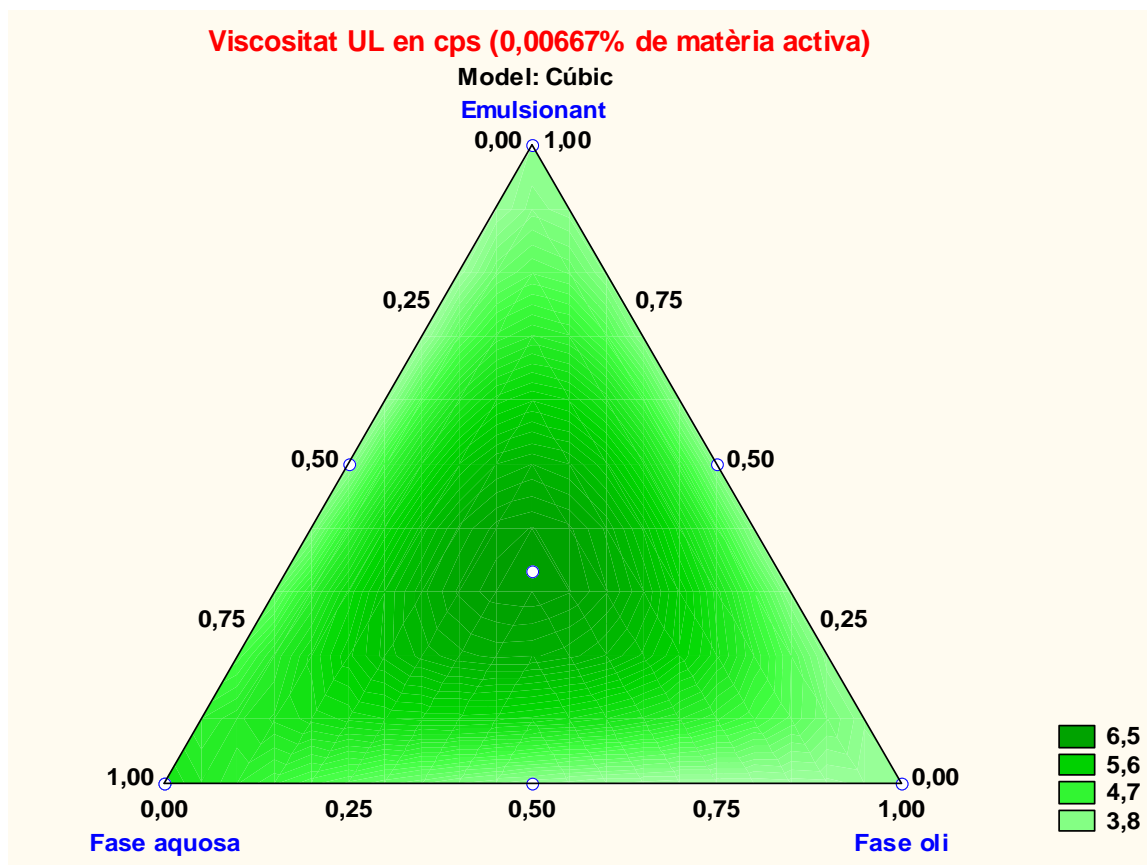


Fig. 26: Representació gràfica de la viscositat al 0,00667% de matèria activa en cps dels diversos assaigs que constitueixen el disseny d'experiments

Conclusions de l'estudi de les viscositats UL

Les conclusions principals d'aquest apartat experimental són les següents:

- S'aprecia que el valor superior de viscositat UL de les dissolucions de làtex al 0,00667% de matèria activa correspon al punt central (DEXa7; viscositat UL= 6,6), de la mateixa manera que la dissolució al 0,2% de matèria activa de l'assaig DEX a7 presenta el valor més gran de viscositat (3600 cps); mentre que els valors menors de viscositat UL de les dissolucions de làtex al 0,00667% coincideixen altra vegada amb els punts DEX a2 i DEX a6 (viscositat UL DEX a2=3,65 i viscositat UL DEX a6=3,65)
- Tenint en compte que la viscositat UL és una mesura que ens proporciona una aproximació força real del pes molecular mig del polímer obtingut, observant la representació gràfica obtinguda per aquesta variable es pot concloure que existeixen variacions mínimes i poc significatives en el pes molecular mig dels polímers sintetitzats ja que tots els assajos experimentals (a excepció de dos) presenten valors de viscositat UL molt similars i al voltant de 3,65.

- Pot observar-se, també, que els resultats obtinguts de viscositat al 0,00667% de matèria activa per als dos replicats del disseny experimental són reproduïbles i repetitius obtenint-se resultats i tendències molt semblants en els dos replicats efectuats.
- El model que s'ha utilitzat per a la representació d'aquesta variable és un model cúbic; de manera que pot considerar-se que aquest model permet reproduir amb exactitud i fiabilitat els resultats obtinguts en aquests set assajos experimentals ja que s'observa que els set punts corresponents als set assajos es troben dins la superfície generada per aquest model cúbic (figura 26).

2.1.7.3. Mètode per a la determinació de la viscositat UL de làtex utilitzant com a dissolvent una dissolució de NaCl 1M

Procediment experimental

El procediment experimental seguit per a la determinació de la viscositat UL del làtex utilitzant com a dissolvent una dissolució de NaCl 1M és el mateix procediment exposat a l'apartat 2.2.7.2 però en comptes d'utilitzar aigua destil·lada comprada o aigua destil·lada de l'aixeta s'utilitza una dissolució de NaCl 1M.

Resultats de l'estudi de viscositat UL

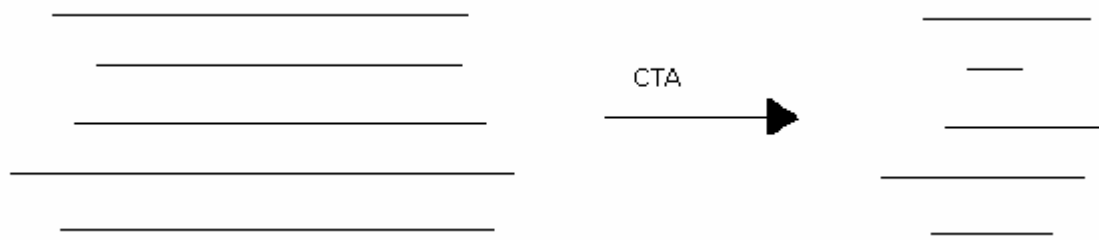
Quan es procedeix a la mesura de la viscositat UL utilitzant una dissolució de NaCl 1M en comptes d'aigua destil·lada s'obtenen resultats poc repetitius i reproduïbles.

Una possible justificació d'aquesta elevada variabilitat en els resultats podria ser deguda a la dificultat de preparació (dissolució) del nostre polímer en un dissolvent d'elevada força iònica.

2.1.7.4. Mesura del rendiment de floculació

Cal mencionar que aquesta part experimental que es presenta a continuació, és una anàlisi totalment qualitativa del rendiment de floculació de les diferents microemulsions obtingudes mitjançant un disseny d'experiments de nou punts on els paràmetres significatius a avaluar són la concentració de CTA i MBA en la formulació del polímer.

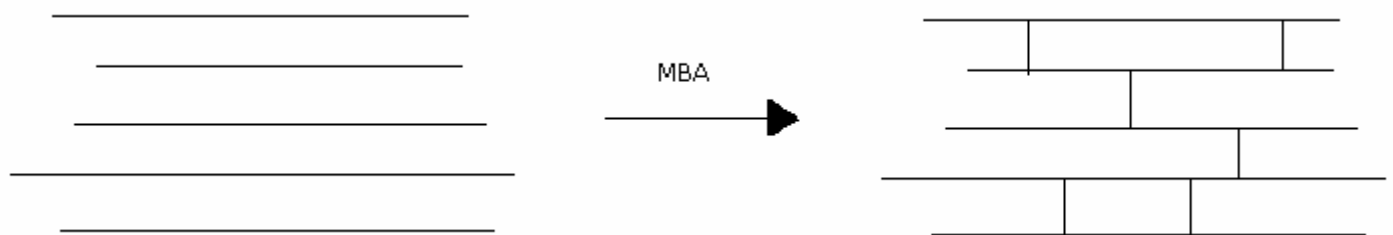
- El paràmetre CTA és l'agent tallant de cadenes polimèriques (chain transfer agent) i en presència de CTA, tal i com mostra la figura, té lloc la ruptura de les cadenes polimèriques.



La transferència de cadena ocorre quan una espècie radicalària reacciona amb una espècie que no és un radical. El resultat és la formació d'una espècie radicalària que pot provocar la ruptura d'una nova cadena polimèrica depenent de la reactivitat del nou radical lliure generat.

El resultat és la disminució del pes molecular sense canvi en la velocitat de conversió del monòmer a polímer.

- El paràmetre MBA (metilenbisacrilamida) és l'agent reticulant de cadenes polimèriques i en presència de MBA, tal i com mostra la figura següent, es produeix la reticulació entre cadenes polimèriques.



A continuació es mostra una figura on s'hi representa el disseny d'experiments efectuat per a l'anàlisi qualitativa de floculació. Es tracta d'un disseny d'experiments de tres nivells (tres concentracions diferents de CTA i MBA) i dos factors (MBA i CTA).

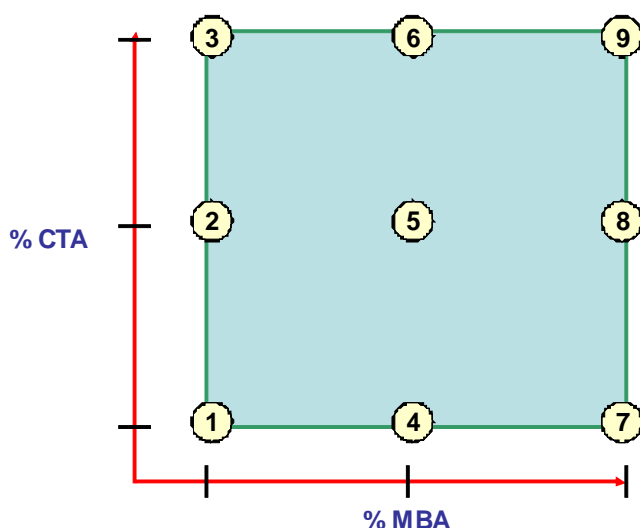


Fig. 27: Representació gràfica del disseny d'experiments de 2 factors i 3 nivells amb punt central estudiat per a l'estudi de deshidratació de fangs

Comentar que l'estudi qualitatiu del rendiment de floculació s'ha dut a terme amb aquest disseny d'experiments on les variables significatives són la concentració de CTA i MBA ja que variant la proporció d'aquests dos paràmetres es pot obtenir un ventall molt ample de característiques químiques de les microemulsions polimèriques (pes molecular,...) que permeten avaluar i extreure conclusions prou interessants. No obstant, amb el disseny d'experiments del triangle on es modifiquen els paràmetres % fase aquosa, % fase oli i % tensioactius s'han obtingut microemulsions polimèriques amb característiques químiques molt similars entre elles, de manera que els resultats que es poden obtenir d'analitzar el rendiment de floculació potser no són tan interessants com els obtinguts utilitzant el disseny d'experiments del quadrat.

Procediment experimental

Preparació de mostres

Per a la realització de mesures del rendiment de floculació, es preparen dissolucions a 1g/l de les microemulsions a mesurar i de la referència (que anomenarem floculant tipus) que també presenta la mateixa densitat de càrrega catiònica que les microemulsions a estudiar (45% molar). A continuació, es realitza una mesura de la matèria seca d'aquest fang i s'ajusta addicionant aigua corregida el contingut de matèria seca del fang a un valor del 3% (estandardització del fang).

Preparació del fang

S'agita vigorosament una garrafa de 5 litres de fang mitjançant una espàtula metàl·lica gran per assegurar una correcta homogeneïtzació de la mostra.

Realització de l'assaig

S'addiciona en un vas de precipitats de plàstic, 300 ml de fang homogeneïtzat i estandarditzat a T ambient, al qual se li afegeix una quantitat coneguda de la dissolució del polímer tipus de referència mitjançant una xeringa de plàstic.

Tot seguit, i amb l'ajuda d'un altre vas de plàstic, es comencen a realitzar transvassos d'un got a l'altre prestant atenció i anotant el número de transvàs en què es forma el floc i el número de transvàs en que es produeix la ruptura del floc.

Si el resultat de l'assaig és un floc aglomerat i consistent (floc bola) es considera que a la dosis addicionada de polímer, el floculant treballa bé i es procedeix a repetir l'assaig però amb una dosis de dissolució de polímer menor. Si l'assaig no condueix a la formació d'un

floc bola, es procedeix a repetir l'anàlisi però amb una dosis de dissolució polimèrica major.

Es poden distingir quatre possibilitats a l'addicionar polímer en un fang:

- Que no passi res: el fang no presenta cap separació aparent.
- Bola trencada: s'observa una multitud de microflocs dispersos en l'aigua. S'ha produït separació, però l'estat aglomerat no ha estat suficientment fort per a resistir la cisalla aplicada.
- Floc bola: s'observa un estat agregat amb líquid sobrenedant que conté algun floc. Aquest estat no presenta suficient agregació.
- Floc pilota: s'observa un estat agregat i més compacte que en el cas del floc bola.

Una vegada s'ha trobat la dosis mínima per a la qual el floculant de referència és eficient, es proven totes les mostres a estudiar amb aquesta dosis, i per a cada una d'elles s'augmenta o es disminueix la dosis en funció dels resultats que produeixi cada mostra. Amb això es determina de forma qualitativa la qualitat relativa de les mostres i la dosis mínima amb la que s'ha de treballar per a un fang determinat.

Per a totes les mostres analitzades, quan es produeix la ruptura dels flocs es procedeix a la mesura del degoteig als 5s i 15s abocant el fang i l'aigua en una proveta de plàstic que en la seva part superior conté un filtre que retén el fang i deixa passar l'aigua. S'anota el volum d'aigua als 5s i als 15s després d'haver abocat el fang i l'aigua.

Resultats experimentals

Nºd'assaig	Dosis de polímer necessària per a la formació de floc (ppm)	Formació floc (nº transvàs)	Ruptura floc (nº transvàs)	DEGOTEIG Volum als 5 segons (ml)	DEGOTEIG Volum als 15 segons (ml)	Terbolesa (unitats NTU)	Observacions
DEX b1	66	5	10	130	465	144	FG→Fp
DEX b2	66	5	12	130	165	181	FG→Fp
DEX b3	66	5	11	130	168	101	FG→Fp
DEX b4	200	2	13	175	203	189	FGP→Fp
DEX b5	132	4	13	175	198	94	FGP→Fp
DEX b6	66	4	9	115	145	207	FGm→Fp
DEX b7	200	1	13	182	197	112	FpP→Fp
DEX b8	132	2	8	115	150	231	FG→Fp
DEX b9	132	2	13	180	195	79	FGP→Fp

Taula 10: Taula on es mostra pels diferents assaigs experimentals que constitueixen el disseny d'experiments, la dosi de polímer floculant necessària per a la formació del floc, el nombre de transvassos necessaris perquè es formin els flocs, el nombre de transvassos necessaris per a la ruptura dels mateixos, el degoteig als 5s i 15s i la terbolesa de l'aigua obtinguda de la deshidratació del fang.

On:

FG: floc gran

Fp: floc petit

FGP: floc gran pilota

FGm: floc gran-mitjà

FpP: floc petit pilota

Conclusions

Les principals conclusions que poden extreure's d'aquest estudi són:

- L'estudi de fangs utilitzant polímers lineals requereix dosis de floculant menors obtenint-se rendiments de floculació elevats. És el cas dels assajos experimentals DEX b1, DEX b2 i DEX b3 on dosis baixes de MBA permeten l'obtenció i síntesi de

polímers lineals ja que l'additiu MBA és un agent reticulant que crea enllaços covalents entre cadenes polimèriques i permet l'obtenció de polímers reticulats. Això pot explicar-se tenint en compte que en polímers reticulats, les càrregues positives de les cadenes polimèriques estan menys accessibles i, per tant, l'adsorció de les cadenes per neutralització de càrrega no és tan eficient i, conseqüentment, cal addicionar més dosi de polímer floculant per aconseguir la formació de flocs. A més, la inclusió de reticulacions en les macromolècules disminueix la mobilitat i la flexibilitat d'aquestes per adaptar-se a la geometria de les partícules col·loïdals, i, en conseqüència, són incapaces d'adsorbir-se sobre tots els llocs actius de les molècules. Així mateix, la rigidesa induïda per les reticulacions fa que es formin flocs de menor tamany que en absència de reticulacions. Per aquest motiu, s'evita forçar l'aparició de reticulacions i entrecreuaments mitjançant l'addició de substàncies en la formulació que provoquin la reticulació i la formació d'entrecreuaments.

- Pot observar-se que en absència de MBA a la formulació de polímer, la dosi necessària per a formar el floc és la mateixa per als assajos DEX b1, DEX b2 i DEX b3. Aquest fet podria explicar-se tenint en compte que el polímer floculant utilitzat presenta un pes molecular molt elevat i les dosis de CTA estudiades en aquest disseny d'experiments són massa baixes com perquè es noti algun tipus d'efecte en la floculació de fangs.
- En absència de CTA, a l'augmentar la concentració de MBA (assajos DEX b1, DEX b4 i DEX b7), augmenta la dosi de polímer floculant necessària per a la formació de floc. Aquest fet podria explicar-se altre vegada atenent a la dificultat d'accessibilitat de la càrrega iònica en polímers reticulats que es generen a l'introduir MBA a la formulació del polímer.
- S'ha realitzat també un estudi de fangs utilitzant els assaigs experimentals que constitueixen el disseny d'experiments del triangle i com a conclusió general es podria destacar que hi ha formulacions amb menys concentració d'emulsionant que funcionen igualment bé que els assaigs experimentals amb més concentració d'emulsionant. Però, d'altra banda, també cal considerar que la utilització de polímers amb un cert grau d'estructuració pot ser interessant per a la floculació de fangs on els polímers lineals no ofereixen un rendiment adequat.
- Així, com a conclusió final comentar que els assaigs experimentals més factibles a explotar comercialment són els assajos DEX b1, DEX b2 i DEX b3 ja que són polímers lineals i requereixen dosis de floculants menors. Concretament, el millor assaig és l'assaig DEX b1 ja que correspon a un polímer lineal i, aleshores,

requereix petites quantitats de polímer floculant i, a més, no conté MBA; fet que és interessant ja que abarata el cost de la formulació.

En la figura següent es poden observar els diferents assajos realitzats per a l'estudi de fangs, on s'han encerclat els tres assajos experimentals que han requerit dosis de polímer floculant menors. Al costat de cada assaig i en negreta apareix la dosis en ppm que ha estat necessària per observar la formació de flocs.

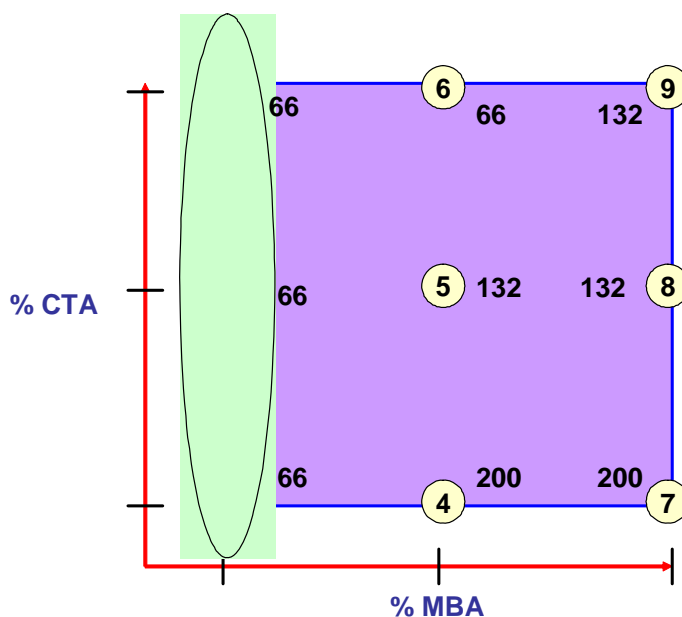


Fig. 28: Assaigs experimentals efectuats per a l'estudi de fangs. Al costat de cada assaig i en negreta s'observa la dosis en ppm necessària per a la formació de flocs.

2.1.7.5. Assajos d'estabilitat: estudi de l'estabilitat tèrmica a T ambient i a T de la nevera

L'objectiu d'aquest assaig d'estabilitat és avaluar l'estabilitat tèrmica de les diverses microemulsions estudiades a temperatura ambient i a temperatures properes a la temperatura de congelació.

Procediment experimental

S'introdueix un pot d'estabilitat amb 20 g de microemulsió a la nevera (4°C) i un pot d'estabilitat amb 20 g de microemulsió es deixa a T ambient i s'observa si es produeix separació de fases en 1 setmana, 2 setmanes, 1 mes, 2 mesos i 4 mesos.

Resultats experimentals

Nº d'assaig	Observacions				
	Estabilitat nevera (4°C) /Estabilitat T ambient (22°C)				
	1 SETMANA	2 SETMANES	1 MES	2 MESOS	4 MESOS
DEX b1	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient
DEX b2	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient
DEX b3	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient
DEX b4	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient
DEX b5	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient
DEX b6	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient
DEX b7	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient
DEX b8	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient
DEX b9	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient	Estable a T nevera i a T ambient

Taula 11: Taula on es mostren les observacions relatives a l'estabilitat a T de nevera (4°C) i a T ambient (22°C) dels diferents assaigs experimentals que constitueixen el disseny d'experiments. Els períodes de temps que es mostren (1 setmana, 2 setmanes, 1 mes, 2 mesos i 4mesos) correspon al període de temps que fa que s'ha sintetitzat la microemulsió i correspon al dia que s'ha comprovat l'estabilitat de la microemulsió.

Conclusions

Com a conclusió principal d'aquest apartat d'estabilitat tèrmica de les microemulsions obtingudes, pot destacar-se que totes són estables en períodes de temps relativament llargs. Aquest fet pot ser interessant si es té en compte que en alguns casos pot ser necessari i convenient emmagatzemar grans quantitats de microemulsions en correcte estat.

2.1.7.6. Altres paràmetres

De l'estudi del disseny d'experiments del triangle, on s'avalua la influència de les proporcions de % de fase oli, % de fase aquosa i % de tensioactius en les diverses variables de caracterització i, comprovada la repetibilitat i reproductibilitat del sistema, s'han analitzat també els següents paràmetres:

1. Formulació del sistema
2. HLB del sistema
3. pH de la fase aquosa
4. Viscositat de la preemulsió
5. Cost de la formulació

2.1.7.6.1. Formulació del sistema

La possibilitat de modificar la proporció de fase aquosa, fase oli i la proporció del sistema tensioactiu en la formulació del polímer pot resultar un factor interessant des del punt de vista econòmic i de qualitat obtinguda del producte final.

La relació d'aquests assajos es mostra a la taula següent:

Nº d'assaig	HLB làtex + inversor	% fase aquosa (FA)	% fase oli	% sistema tensioactiu (ST)	FA/ST
DEX a1	9	72,5	25,4	2,1	34,52
DEX a2	9	69,5	28,4	2,1	33,09
DEX a3	7,5	69,5	25,4	5,1	13,63
DEX a4	9	71,0	26,9	2,1	33,81
DEX a5	8,1	71,0	25,4	3,6	19,72
DEX a6	8,1	69,5	26,9	3,6	19,31
DEX a7	8,4	70,5	26,4	3,1	22,74

Taula 12

Taula 12: Taula on es mostra l'HLB final del sistema, el % de fase aquosa, el % de fase oli, el % de sistema tensioactiu i la relació fase aquosa/sistema tensioactiu dels diferents assaigs experimentals que constitueixen el disseny d'experiments

Conclusions

Així, la proporció de fase aquosa, fase oli i sistema tensioactiu determinen les propietats fisicoquímiques de la microemulsió inicial, i, són aquestes propietats inicials, les que determinen l'evolució de la reacció i les propietats del producte o làtex final.

2.1.7.6.2. HLB del sistema

El HLB d'un sistema tensioactiu, a més de determinar la microestructura del sistema, també indica la capacitat del sistema per a solubilitzar-se posteriorment en aigua. En el cas de que l'HLB del sistema sigui inferior a 8,75 o 9,0, al tractar de dissoldre el polímer en aigua es formen uns grumolls de color blanc que es dissolen molt lentament. Per tant, com major sigui l'HLB del sistema, millor es dissoldrà el producte.

El valor d'HLB del sistema analitzat adopta diferents valors abans de la polimerització i després de l'addició de l'inversor.

En el primer cas, abans de la polimerització, interessa que el valor d'HLB del sistema sigui suficientment baix per a generar una emulsió aigua en oli i evitar introduir una elevada quantitat de tensioactiu que desestabilitzi el sistema provocant el fenomen d'autoinversió ja que estudis experimentals⁽¹⁾ han determinat que a valors elevats d'HLB, el percentatge de sistema tensioactiu necessari per obtenir una microemulsió augmenta, de manera que si s'assoleixen valors d'HLB molt elevats es pot produir el fenomen d'autoinversió. Aquest fenomen consisteix en la desestabilització de la mescla reaccionant en les primeres etapes de reacció de manera que la mescla adopta propietats reològiques no newtonianes i el producte ascendeix per l'eix agitador.

Després de l'addició de l'inversor, s'obté un valor d'HLB elevat que és interessant per aconseguir solubilitzar el producte en aigua en les seves aplicacions; és a dir, per a formar una emulsió oli en aigua.

Així, l'HLB inicial per als set assajos experimentals és igual a 5,2, que és un valor d'HLB suficientment baix per a la formació d'una emulsió aigua en oli. Al finalitzar la reacció de polimerització i l'etapa de post-reacció, s'addiciona la mateixa quantitat d'inversor en tots els assajos.

Tot seguit, i en la taula que es presenta a continuació, hi figuren els valors d'HLB finals obtinguts per als set assajos experimentals:

Nº d'assaig	HLB
DEX a1	9
DEX a2	9
DEX a3	7,5
DEX a4	9
DEX a5	8,1
DEX a6	8,1
DEX a7	8,4

Taula 13: Taula on es mostra l'HLB final del sistema per a cada un dels set assajos experimentals que formen el disseny d'experiments estudiat.

El càlcul del HLB final del làtex respon a la fórmula següent:

$$HLB_{\text{làtex final}} = HLB_{\text{emulsionant1}} \cdot \% \text{ emulsionant1} + HLB_{\text{emulsionant2}} \cdot \% \text{ emulsionant2} + HLB_{\text{inversor}} \cdot \% \text{ inversor}$$

On l'emulsionant 1 i 2 són els emulsionants que formen el sistema tensioactiu utilitzat en la formulació del polímer i l'inversor és el compost que s'utilitza al final de la reacció de polimerització i de l'etapa de post-reacció per augmentar el valor de l'HLB final. Cal tenir en compte que l'emulsionant 1 presenta un valor de HLB de l'ordre de 4 i l'emulsionant 2 presenta un valor de HLB igual a 12 (el mateix que l'inversor).

A continuació, es mostra la representació gràfica obtinguda de la variable HLB final del làtex per als set assajos experimentals:

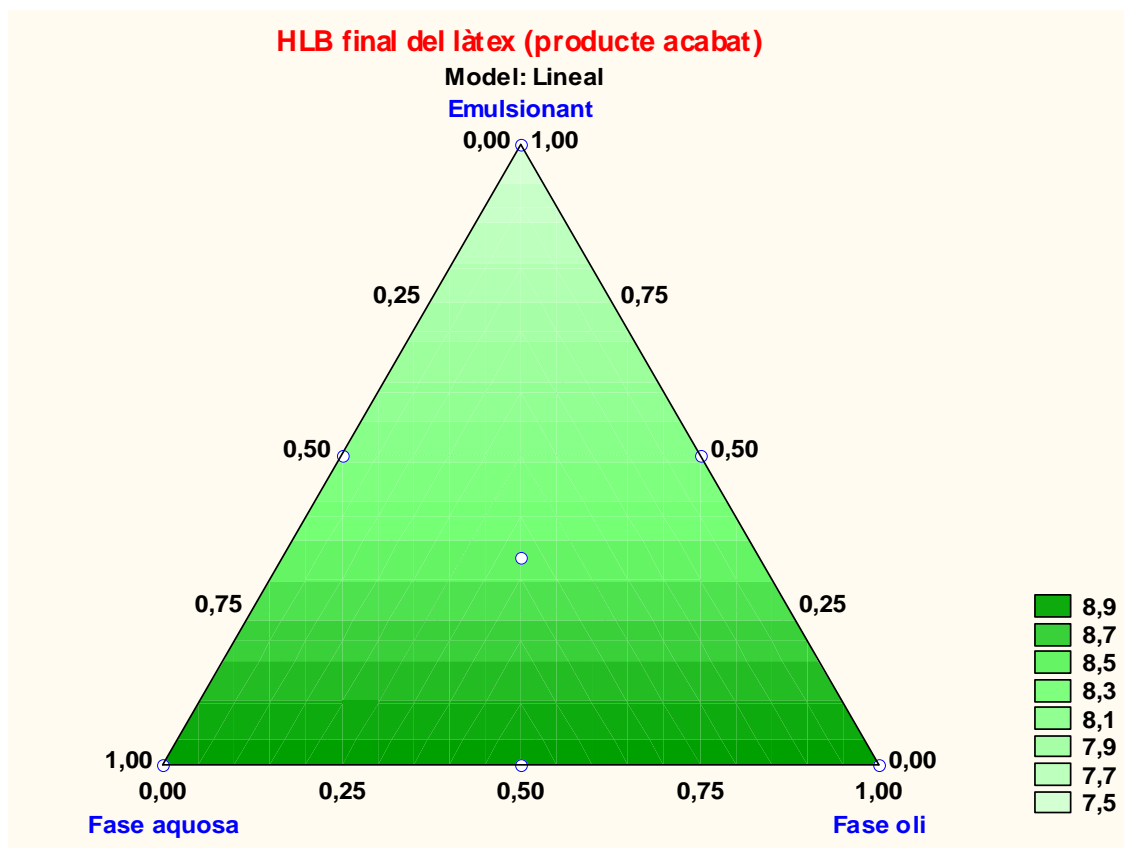


Fig. 29: Representació gràfica del valor del HLB final del sistema dels diferents assaigs experimentals que constitueixen el disseny d'experiments

Conclusions

Les principals conclusions que poden extreure's d'aquest apartat són les que es presenten a continuació:

- El valor d'HLB del producte final augmenta a mesura que disminueix el % d'emulsionant present en la síntesi del polímer. Aquest fet pot explicar-se atenent a l'expressió a partir del qual s'obté el valor d'HLB final, sabent que el sistema emulsionant utilitzat en la síntesi dels polímers està constituït per un emulsionant amb un HLB de l'ordre de 4 i un altre amb un HLB de l'ordre de 12 i que la quantitat d'inversor que s'afegeix a la formulació una vegada finalitzada la reacció és la mateixa per a tots els assajos experimentals.
- El model que s'ha utilitzat per a la representació d'aquesta variable és un model lineal; de manera que pot considerar-se que aquest model permet reproduir amb exactitud i fiabilitat els resultats obtinguts en aquests set assajos experimentals ja

que s'observa que els set punts corresponents als set assajos es troben dins la superfície generada per aquest model cúbic (figura 29).

- Tal i com s'ha comentat anteriorment, per aconseguir que els làtexs sintetitzats puguin utilitzar-se en la seva aplicació principal, és a dir, puguin utilitzar-se per a la deshidratació de fangs, cal que aquests siguin solubles en aigua, és a dir, cal que quan el làtex i el fang es trobin en contacte, es formi una emulsió oli en aigua i, perquè això pugui aconseguir-se, cal que l'HLB del sistema final sigui suficientment elevat.
 - La importància de la utilitat dels làtexs sintetitzats per a la seva aplicació principal permet associar el valor de HLB final del sistema amb la facilitat de preparació del làtex corresponent en aigua.
- D'aquesta manera, cada un dels làtexs obtinguts del disseny d'experiments del triangle s'ha preparat en aigua.

Procediment experimental per a la preparació de làtexs en aigua

En un vas de precipitats de 400 ml allargat, s'introdueixen 300 ml d'aigua destil·lada. Mitjançant una xeringa de plàstic de 10 ml es pesen 1,5g de làtex.

Es col·loca el vas de precipitats sota agitació mitjana amb l'ajuda d'un agitador pla i, a continuació, s'introdueix a l'interior del vòrtex generat per l'aigua, el làtex mitjançant la xeringa. S'observa qualitativament la facilitat de preparació del làtex, és a dir, es calcula aproximadament el temps necessari perquè el làtex es dissolgui en l'aigua, és a dir, el temps necessari perquè tota la dissolució (aigua i làtex) agafi la mateixa consistència.

En la taula que es presenta a continuació es mostren els resultats obtinguts en la preparació en aigua dels set assajos experimentals que constitueixen el disseny d'experiments del triangle:

Nº d'assaig	Facilitat de preparació	Observacions
DEX a1	10	La mescla del làtex amb aigua és ràpida i s'obté una dissolució homogènia
DEX a2	10	La mescla del làtex amb aigua és ràpida i s'obté una dissolució homogènia
DEX a3	5	A l' addicionar el làtex en l'aigua es formen grumolls de tamany considerable que costen molt que desapareguin. S'addiciona 0,1g d'inversor extra per aconseguir una dissolució homogènia.
DEX a4	10	La mescla del làtex amb aigua és ràpida i s'obté una dissolució homogènia
DEX a5	8	A l' addicionar el làtex en l'aigua es formen grumolls de petit tamany que costa que desapareguin. S'addiciona 0,05g d'inversor extra per aconseguir una dissolució homogènia
DEX a6	8	A l' addicionar el làtex en l'aigua es formen grumolls de petit tamany que costa que desapareguin. S'addiciona 0,05g d'inversor extra per aconseguir una dissolució homogènia
DEX a7	9	La mescla del làtex amb aigua és ràpida (no és tant ràpida, però, com en el cas dels assajos DEX a1, DEX a2 i DEX a4) i s'obté una dissolució homogènia

Taula 14: Taula on es mostra per a cada un dels assajos experimentals del disseny d'experiments les observacions relatives a la preparació dels diferents làtxs en aigua

Seguidament, es representa gràficament la variable “facilitat de preparació” i es comenten les tendències observades.

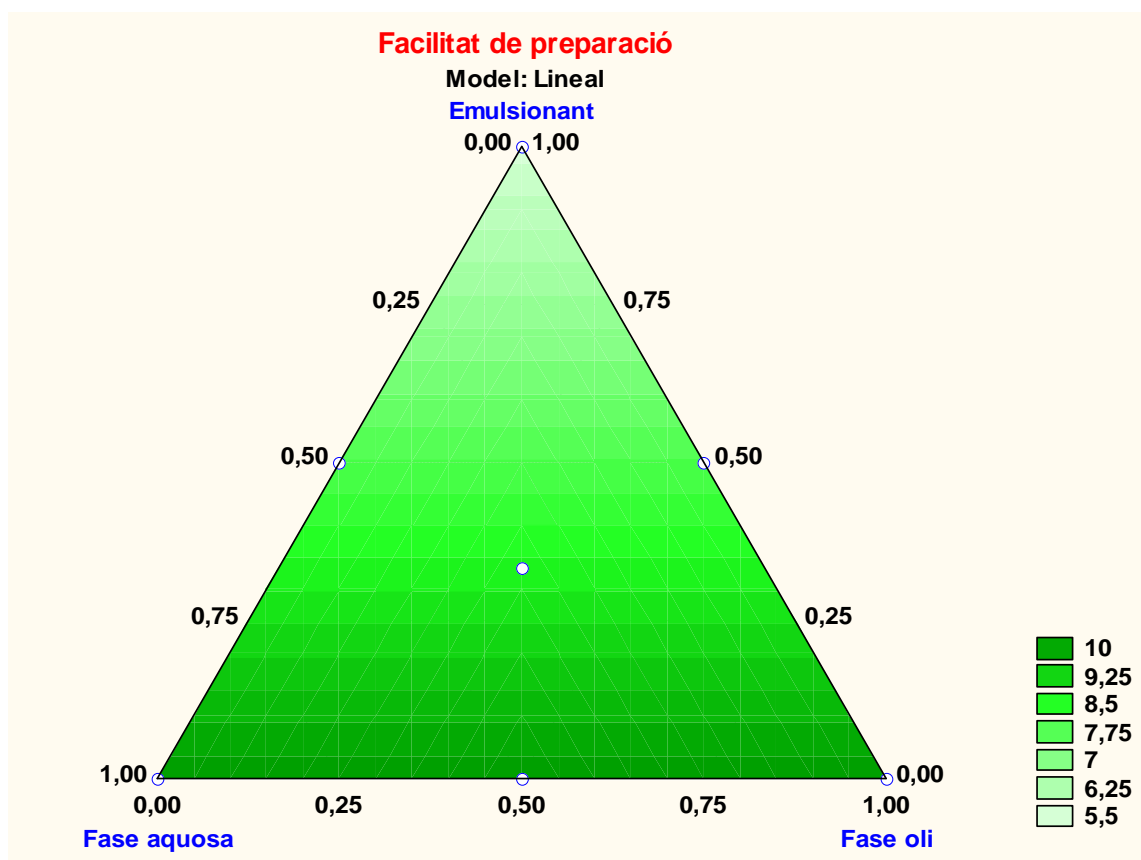


Fig. 30: Representació gràfica de la variable “facilitat de preparació” dels diferents assaigs experimentals que constitueixen el disseny d’experiments

NOTA: Comentar que a la llegenda del gràfic anterior, la simbologia emprada és la següent:

Un valor igual a 10 correspon a una preparació excel·lent i un valor igual a 5 correspon a una mescla làtex-aigua amb dificultats.

Conclusions

Tal i com pot observar-se en la representació gràfica anterior, les mostres que es preparen millor en aigua corresponen als làtxs amb un valor d’HLB final més gran (HLB final=9); per contra, els làtxs amb valors d’HLB finals de l’ordre de 7-8 es preparen en aigua amb dificultat i cal addicionar una quantitat extra d’inversor per obtenir una dissolució làtex/aigua homogènia.

2.1.7.6.3. Influència del pH del sistema

Existeixen documents⁽³⁾ que comenten que la reacció de polimerització s'ha de duu a terme a un valor de pH al voltant de 5,5. Aquesta variable es justifica degut a que a valors superiors a 6, el grup èster del copolímer es pot hidrolitzar parcialment produint copolímers amfòters. Aquest requisit s'ha complert en tots els assajos experimentals realitzats.

2.1.7.6.4. Viscositat de la preemulsió

La viscositat de la preemulsió correspon a la viscositat mesurada un cop s'ha realitzat la mescla de la fase oli i la fase aquosa i s'ha format la preemulsió mitjançant un dispositiu ultraturrax.

Resultats experimentals

A continuació, es mostra una taula on hi figuren els valors obtinguts de viscositat de les diferents preemulsions (abans de duu a terme la polimerització) que conduiran als làtexs finals del disseny experimental i la representació gràfica on pot observar-se la variació de la viscositat de la preemulsió dels diferents assaigs.

Nº d'assaig	Viscositat absoluta en cps (spindle 3; velocitat=30 rpm)
DEX a1	1636
DEX a2	500
DEX a3	1628
DEX a4	884
DEX a5	1452
DEX a6	896
DEX a7	944

Taula 15: Taula on es mostren les viscositats de les preemulsions (després de passar el turmix) en cps dels diferents assaigs experimentals que constitueixen el disseny d'experiments.

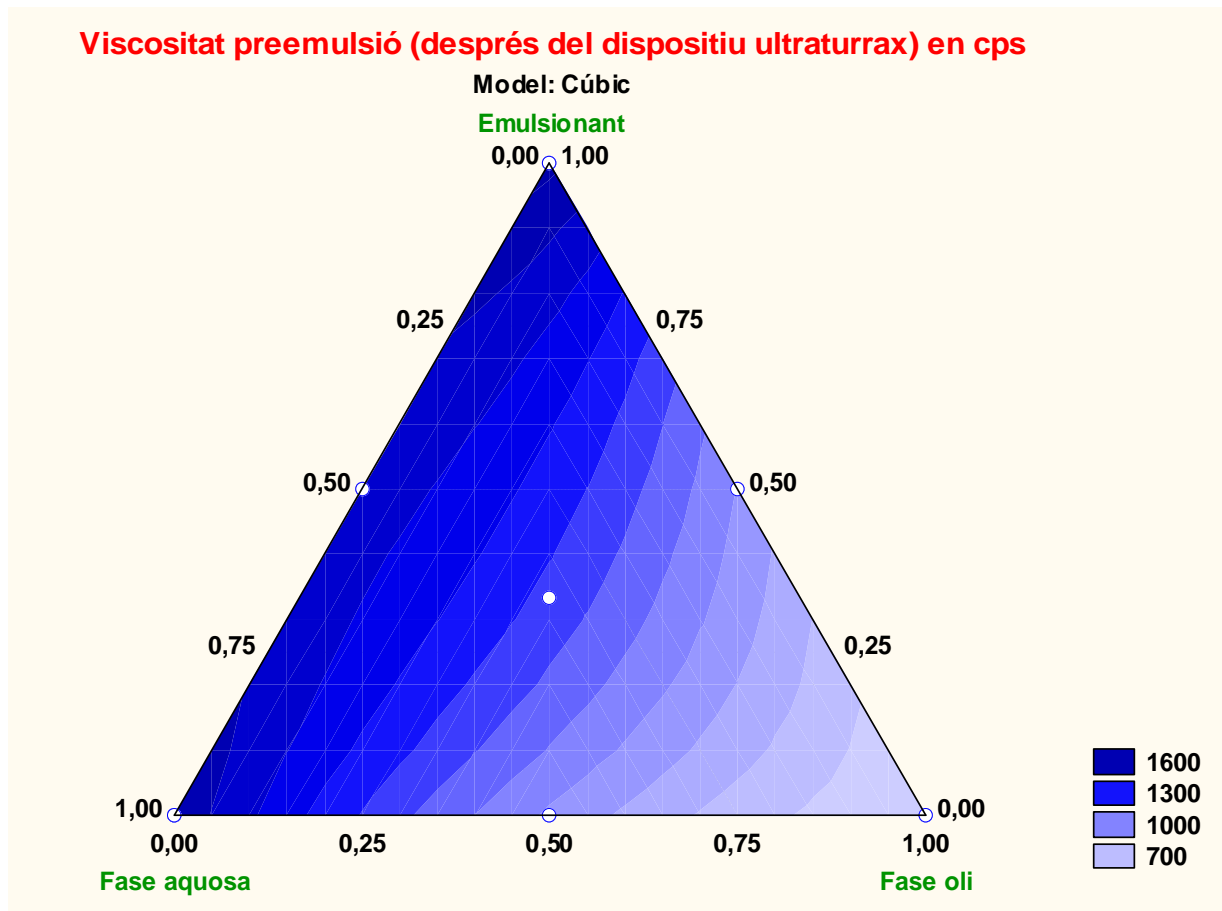


Fig. 31: Representació gràfica de la viscositat de la preemulsió dels diferents assaigs experimentals que constitueixen el disseny d'experiments

Conclusions

Com a conclusions principals d'aquest apartat podríem destacar:

- Altra vegada, i seguint la mateixa tendència mostrada en el comportament dels diversos tipus de viscositats, la viscositat de la preemulsió disminueix a mesura que augmenta la proporció de fase oli. Aquest fet podria explicar-se considerant que a l'augmentar la proporció de fase aquosa, augmenta el nombre de micel·les en el medi continu de manera que augmenta la viscositat del medi.
- Cal tenir en compte que el valor òptim de la preemulsió per obtenir un làtex estable està al voltant dels 1000cps. Valors significativament superiors o inferiors a 1000cps poden provocar que durant l'evolució de la reacció es produeixi el fenomen d'autoinversió.
- El model que s'ha utilitzat per a la representació d'aquesta variable és un model cúbic; de manera que pot considerar-se que aquest model permet reproduir amb exactitud i fiabilitat els resultats obtinguts en aquests set assajos experimentals ja

que s'observa que els set punts corresponents als set assajos es troben dins la superfície generada per aquest model cúbic (figura 31).

2.1.7.6.5. Cost per formulació

A continuació, es presenta una taula on hi figura el cost dels diferents làtexs que constitueixen el disseny d'experiments:

Nº d'assaig	Preu/matèria activa en tant per 1 (€/kg làtex)	Preu (€/kg làtex)
DEX a1	3,71	1,52
DEX a2	3,79	1,50
DEX a3	3,85	1,52
DEX a4	3,75	1,51
DEX a5	3,78	1,52
DEX a6	3,82	1,51
DEX a7	3,78	1,51

Taula 16: Taula on es mostra el cost del làtex en € per matèria activa en tant per ú i el cost per Kg de làtex en € dels làtexs dels diferents assaigs experimentals que constitueixen el disseny d'experiments

Així, pot observar-se que les formulacions dels làtexs que es troben constituïdes per un % de fase aquosa major, que són les que contenen un % de matèria activa superior, són les formulacions que presenten un cost (€/kg de làtex) superior.

D'altra banda, però, la columna on hi figura el cost del làtex per matèria activa en tant per ú és la columna més interessant ja que ens proporciona una idea del cost del làtex però tenint en compte el percentatge de matèria activa que conté que és el què realment interessa. Així, per exemple, l'assaig dex a2 conté un % de fase aquosa inferior a l'assaig dex a1, per tant, l'assaig dex a2 conté un % de matèria activa inferior a l'assaig dex a1, però, tot i així, el làtex dex a2 té un cost més elevat que el làtex dex a1.

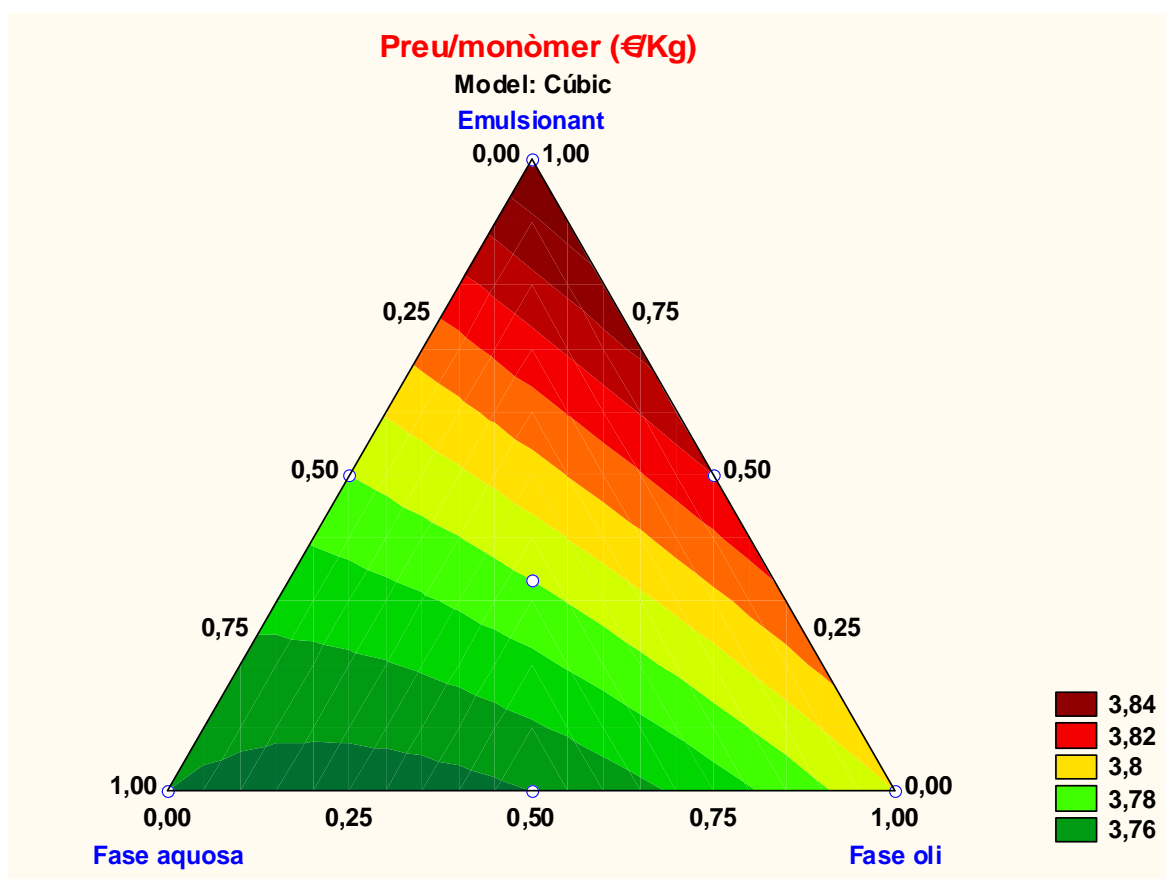


Fig. 32: Representació gràfica del cost tenint present el contingut de matèria activa en tant per ú del làtex dels diferents assaigs experimentals que constitueixen el disseny d'experiments

2.2. Conclusions generals

S'ha desenvolupat a escala de laboratori, un procediment que permet obtenir microlàtex estables d'elevat pes molecular en forma de microemulsió inversa de forma repetitiva i reproducible. Utilitzant aquest procediment s'han realitzat una sèrie d'assajos que han permès arribar a les següents conclusions:

- En l'inici de la reacció d'activació, el sistema és transparent i de baixa viscositat (líquid) però en les primeres etapes de la reacció de polimerització, el sistema es torna tèrbol i la seva viscositat augmenta. Passat un cert període de temps, el sistema torna gradualment a ser transparent i de baixa viscositat.
- Tal i com s'ha comentat en la descripció del procediment experimental, el sistema utilitzat com a iniciador és un compost azo de manera que és possible afirmar que el compost utilitzat és capaç d'iniciar la polimerització de l'acrilamida i el monòmer catiònic utilitzats durant tot el projecte.
- L'HLB del sistema emulsionant en síntesi no presenta efectes importants en les propietats finals del producte sinó que té una clara influència en les propietats d'estabilització de la microemulsió durant la reacció.
- L'HLB del làtex final ha de ser superior a 8-8,5 per a facilitar la dissolució del polímer en les futures aplicacions però a HLB's majors, augmenta la quantitat de tensioactiu necessari per a formar la microemulsió i es pot produir el fenomen d'autoinversió.
- En el sistema descrit en aquest projecte, la fase aquosa ha de tenir un pH al voltant de 3 a 5,5. Valors de pH superiors podrien provocar la hidròlisi parcial del grup èster del monòmer catiònic produint polímers amfòters i valors de pH inferiors a 3 poden donar lloc a gelificacions de la massa de reacció.
- La introducció de reticulacions en el polímer afecta negativament a la qualitat d'aquest com a floculant, ja que l'existència de reticulacions en les macromolècules disminueix la mobilitat i la flexibilitat d'aquestes per adaptar-se a la geometria de les partícules col·loïdals, i, en conseqüència, són incapaces d'adsorbir-se sobre tots els llocs actius de les molècules, de manera que disminueix l'eficiència del polímer com a floculant.
- Degut a l'elevada calor de reacció de l'acrilamida ($\Delta H_{\text{acrilamida}} = -81.5 \text{ KJ/mol}$) cal prestar especial atenció en les primeres etapes de la reacció de polimerització que és quan té lloc l'exotèrmia ja que es produeix un augment significatiu de la T del producte que cal controlar mitjançant el sistema de refrigeració anteriorment

comentat. Si la temperatura de la reacció augmentés descontroladament podria tenir lloc la pèrdua de les propietats de la microemulsió final.

- S'ha comprovat que a mesura que augmenta la proporció de fase aquosa en la formulació, augmenta la viscositat del làtex final, fet que provoca que disminueixi la capacitat d'eliminació de la calor i la qualitat de l'agitació podent-se arribar a obtenir làtex industrialment inviables.
- Aconseguir augments de la conversió de l'acrilamida superiors a un 99% requereix un fort augment en el temps de reacció.
- La utilització d'un agitador correcte és interessant per a un procés segur que permeti una bona convecció i transferència de la calor.
- Un control acurat de la temperatura mitjançant un sistema de refrigeració al llarg de tot el transcurs de la reacció és necessari per evitar reaccions de polimerització descontrolades.
- El procediment experimental de polimerització en microemulsió inversa comentat en aquest projecte utilitzat per a la síntesi de floculants es desenvolupa des de temps endarrere a escala industrial amb èxit.

2.3. Caracterització dels monòmers, homopolímers i copolímers

En el següent apartat es descriu la mesura de la conversió del monòmer acrilamida durant l'evolució de la reacció de polimerització mitjançant dues tècniques experimentals:

- Per HPLC (cromatografia en fase líquida d'alta resolució)
- Per IR

Prèviament a descriure el procediment i els resultats obtinguts en la mesura de la conversió de l'acrilamida, és interessant caracteritzar els espectres d'IR obtinguts mitjançant un aparell Perkin Elmer dels monòmers utilitzats (acrilamida i un monòmer catònic), dels homopolímers de cada un dels monòmers utilitzats i d'un copolímer obtingut a través del procediment experimental comentat de la microemulsió inversa.

2.3.1. Caracterització per IR dels monòmers⁽¹⁰⁾

2.3.1.1. Caracterització de l'acrilamida

A continuació, es presenta l'espectre IR obtingut per a l'acrilamida sòlida.

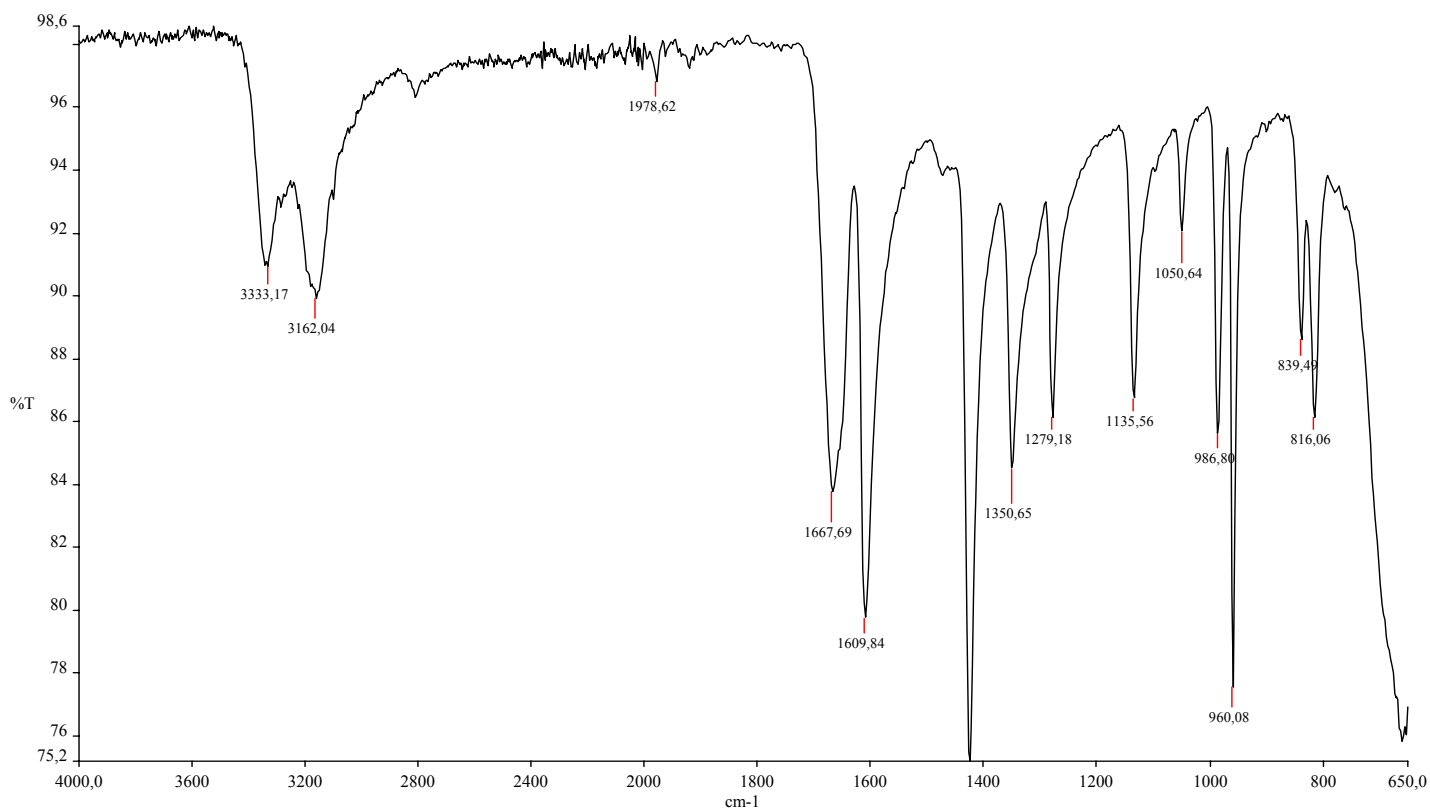


Fig.33: Espectre IR de l'acrilamida sòlida

La taula següent reflexa les principals absorcions que poden observar-se en l'espectre de l'acrilamida sòlida:

Banda experimental (cm ⁻¹)	Rang teòric banda (cm ⁻¹)	Assignació banda
3333	3200-3500	Vibració de tensió N-H; característic d'amides primàries (apareixen dues bandes)
3162	3200-3500	Vibració de tensió N-H; característic d'amides primàries (apareixen dues bandes)
1667	1650	Vibració de tensió C=O amida primària

1609	1610	Vibració de deformació N-H amida primària
1425	1400	Vibració de tensió C-N amida primària
986		Vibració de tensió C=C enllaçat a grup amida

Taula 17: Principals absorcions observades en l'espectre IR de l'acrilamida sòlida

NOTA: La vibració de tensió C=C de l'acrilamida en dissolució apareix a 984cm^{-1} , en la mateixa posició que la vibració de tensió C=C del doble enllaç del monòmer catiònic en dissolució

2.3.1.2. Caracterització del monòmer catiònic

Tot seguit es presenta l'espectre IR obtingut per al monòmer catiònic en fase aquosa, per tant, per a la seva interpretació caldrà tenir en compte les absorcions que apareixen a l'espectre de l'aigua per a poder diferenciar quines absorcions de l'espectre del monòmer provenen del dissolvent en el que està dissolt i quines són característiques del monòmer.

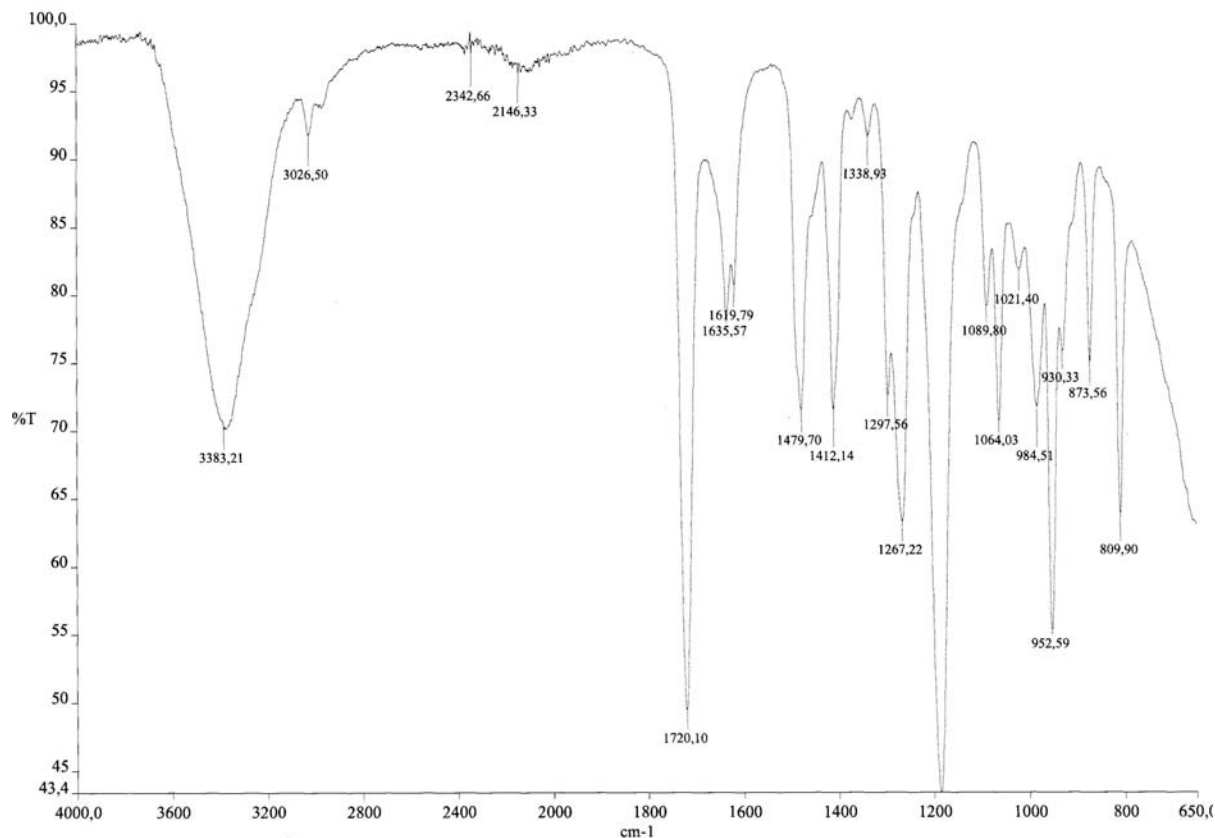


Fig.34: Espectre IR del monòmer catiònic

La taula següent reflexa les principals absorcions que poden observar-se en l'espectre del monòmer catiònic:

Banda experimental (cm ⁻¹)	Rang teòric banda (cm ⁻¹)	Assignació banda
3026	3040-2840	Vibració de tensió C-H
1720	1710-1730	Vibració de tensió C=O característica d'èsters α,β -insaturats
1479	1480-1430	Vibració de deformació asimètrica del grup CH ₃
1186	1210-1150	Vibració de tensió asimètrica C-O d'èster vinílic
1064	1090-1050	Vibració de tensió simètrica C-O d'èster vinílic
984		Vibració de tensió C=C del grup vinílic
952	900-1400	Vibració de tensió C-N d'intensitat mitja i sense importància pràctica
809	780-900	Vibració de deformació C=C-H fora del pla

Taula 18: Principals absorcions observades en l'espectre IR del monòmer catiònic

A continuació es presenten els espectres IR dels homopolímers purificats generats a partir de la reacció de polimerització dels monòmers corresponents. És interessant determinar les bandes més significatives que apareixen en cada un dels espectres IR dels homopolímers ja que d'aquesta manera és possible avaluar la banda exacte que correspon a la vibració de tensió del doble enllaç C=C de cada un dels monòmers ja que en l'espectre dels homopolímers corresponents, aquesta banda desapareix a mesura que avança el grau de conversió. L'estudi dels espectres IR dels homopolímers també permet assignar la resta de bandes observades als diferents grups funcionals del copolímer.

L'enregistrament dels espectres IR dels homopolímers purificats implica que aquests han estat enregistrats mitjançant el polímer precipitat en estat sòlid de manera que en els espectres IR totes les bandes que apareixen són degudes a l'homopolímer i no apareixen bandes degudes al dissolvent, fase oli,...

2.3.2. Caracterització per IR dels homopolímers purificats⁽¹⁰⁾

2.3.2.1. Caracterització de l' homopolímer d'acrilamida purificat

L'homopolímer d'acrilamida s'ha obtingut a través de la reacció de polimerització de l'acrilamida.

Tot seguit, es mostra l'espectre IR de l'homopolímer d'acrilamida purificat:

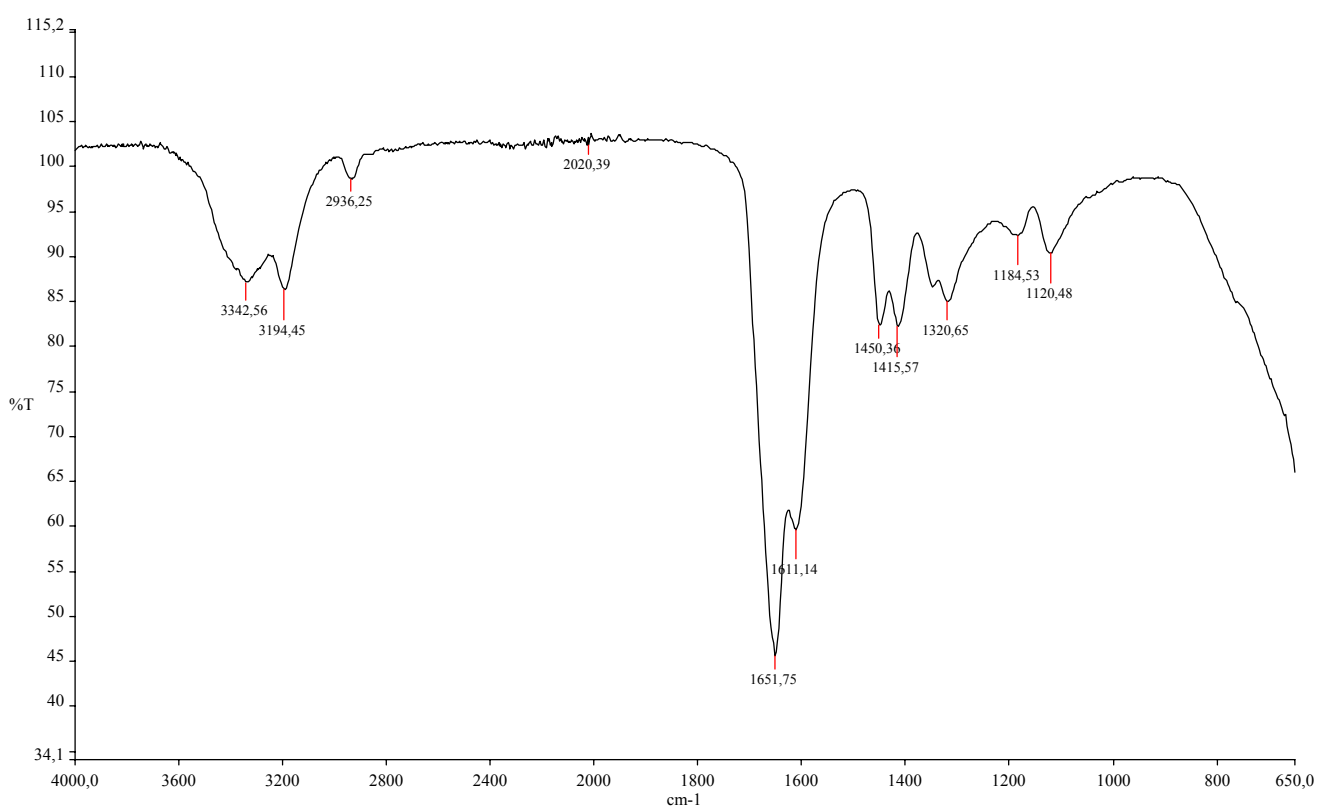


Fig.35: Espectre IR de l'homopolímer d'acrilamida purificat

A continuació, es presenta una taula on hi figuren les principals bandes que poden apreciar-se a l'espectre IR mostrat anteriorment:

Banda experimental (cm^{-1})	Rang teòric banda (cm^{-1})	Assignació banda
3342	3300-3500	Vibració de tensió N-H característica d'amida primària
3194	3300-3500	Vibració de tensió N-H característica d'amida primària
1651	1650	Vibració de tensió C=O d'amida primària Generalment és una banda intensa
1611	1590-1650	Vibració de deformació NH_2 . Intensitat feble
1450	1450-1475	Vibració de deformació CH_2
1415	1400	Vibració de tensió C-N
1184	1150	Vibració de deformació N-H en el pla d'amides primàries

Taula 19: Principals absorcions observades en l'espectre IR de l'homopolímer d'acrilamida purificat

Pot observar-se que la banda corresponent a la vibració de tensió del doble enllaç $\text{C}=\text{C}$ enllaçat a grup amida situada a 986cm^{-1} desapareix quan té lloc la polimerització del monòmer acrilamida per a la formació de l'homopolímer ja que en la reacció de polimerització del monòmer és el doble enllaç $\text{C}=\text{C}$ el grup funcional reactiu.

2.4.2.2. Caracterització de l' homopolímer del monòmer catiònic purificat

L'homopolímer del monòmer catiònic s'ha obtingut a través de la reacció de polimerització del monòmer catiònic.

Tot seguit, es mostra l'espectre IR de l'homopolímer del monòmer catiònic purificat:

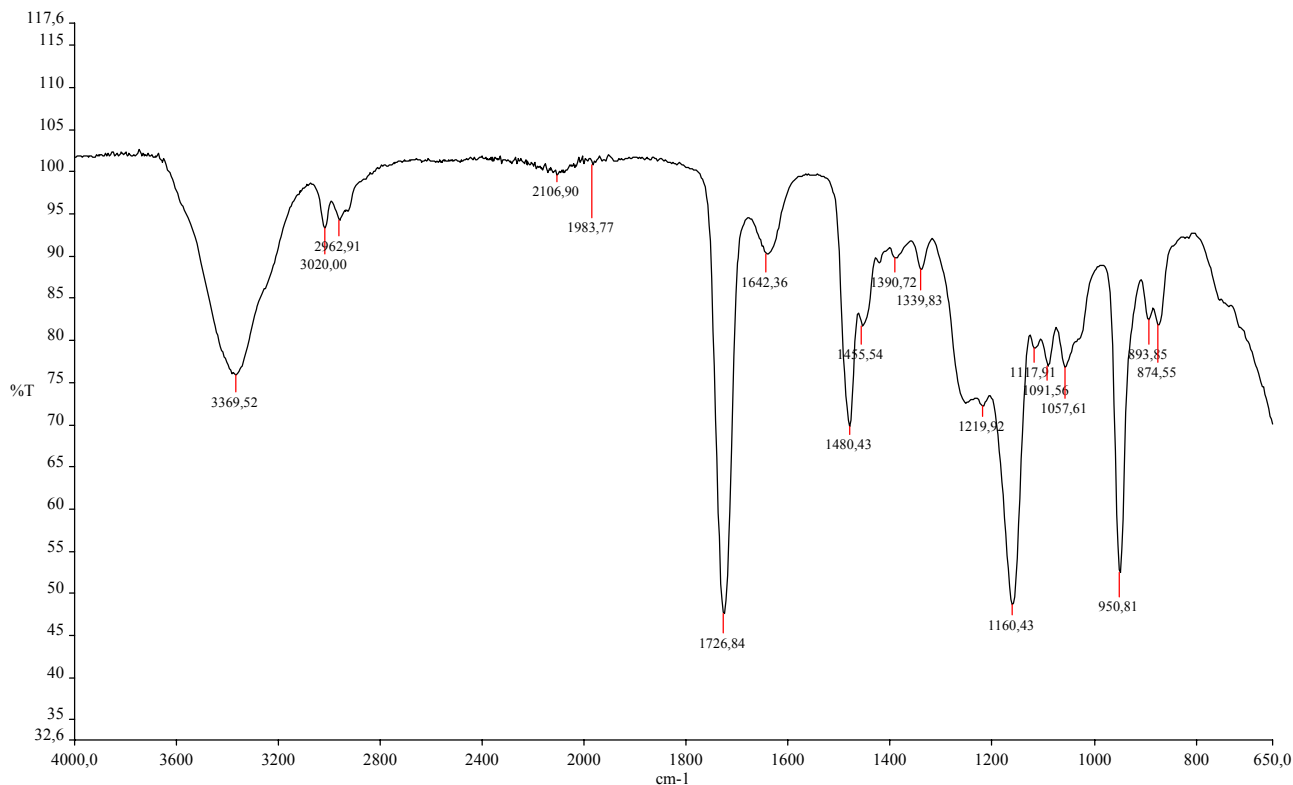


Fig.36: Espectre IR de l'homopolímer del monòmer catiònic purificat

Banda experimental (cm ⁻¹)	Rang teòric banda (cm ⁻¹)	Assignació banda
2962	3040-2840	Vibració de tensió C-H
1726	1735-1790	Vibració de tensió C=O característica d' èsters alifàtics
1455	1430-1470	Vibració de deformació asimètrica CH ₂ i CH ₃
1160		Vibració de tensió C-O asimètrica
1057	1050	Banda característica que indica la presència del grup carboxilat

Taula 20: Principals absorcions observades en l'espectre IR de l' homopolímer del monòmer catiònic purificat

Pot apreciar-se, altra vegada, que la banda corresponent a la vibració de tensió del doble enllaç C=C del grup vinílic del monòmer catiònic situada a 984cm^{-1} desapareix quan té lloc la polimerització del monòmer catiònic per a la formació de l'homopolímer ja que en la reacció de polimerització del monòmer és el doble enllaç C=C el grup funcional reactiu.

2.4. Seguiment del monòmer d'acrilamida per HPLC i IR durant el transcurs de la reacció de polimerització

L'objectiu d'aquest apartat és el seguiment de la conversió de l'acrilamida durant el transcurs de la reacció de polimerització en microemulsió inversa i la seva quantificació per cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC) i IR.

El motiu pel qual s'ha escollit l'acrilamida per al seu anàlisi i no el monòmer catiònic és perquè el seguiment per HPLC de l'acrilamida és més senzill que en el cas del monòmer catiònic ja que aquest últim té tendència a quedar retintut a la columna del cromatògraf i, tenint en compte que la reactivitat relativa d'ambdós monòmers és molt similar, les corbes de conversió dels dos monòmers són molt similars i, per tant, els resultats experimentals obtinguts per un són extrapolables per l'altre monòmer.

Primerament, per a la quantificació de l'acrilamida en qualsevol punt de la reacció, cal construir prèviament una recta de calibrat. Així doncs, es procedeix a la realització de la recta de calibrat mitjançant la preparació d'una dissolució mare d'acrilamida i la preparació de quatre patrons d'acrilamida de diferent concentració.

2.4.1. Anàlisi quantitativa de l'acrilamida per HPLC

Preparació de la dissolució mare d'acrilamida

Instrumentació utilitzada	Concentració teòrica (ppm)	Pes total dissolució enrasada (g)	Concentració real (ppm)
-Matràs aforat de 50 ml -Balança analítica	1000	77,3350	1303

Taula 21: Paràmetres experimentals de la dissolució mare preparada

NOTA: Comentar que el dissolvent utilitzat per a la preparació de la dissolució mare és l'acetoni-tril.

Preparació dels patrons d'acrilamida

Tot seguit, es mostra una taula on hi figura la concentració teòrica i real dels patrons d'acrilamida preparats, i el pes de dissolució mare utilitzat per a la preparació dels patrons.

Patró	Concentració teòrica patró (ppm)	Pes dissolució mare teòrica (g)	Pes dissolució mare real (g)	Pes total dissolució enrasada (g)	Concentració real patró (ppm)
1	25	0,625	0,6369	19,3720	45,2
2	50	1,25	1,2711	19,9006	90,1
3	100	2,5	2,5097	19,3490	178,3
4	190	3,5	3,5186	19,3744	249,7

Taula 22: Característiques relacionades amb els diferents patrons d'acrilamida preparats

NOTA: Comentar que el dissolvent utilitzat per a la preparació dels patrons és l'acetonitril i que els quatre patrons s'han preparat en matrassos aforats de 25 ml.

Tot seguit, es presenten els valors obtinguts a l'injectar els patrons d'acrilamida preparats en el cromatògraf de líquids sota les condicions següents:

Columna	Supelcosil 5 μ l 25 X 0,46 cm
Fase mòbil	Aigua-acetonitril 50%-50% ajustat a pH=3 amb àcid fosfòric
Cabal fase mòbil	1ml/min
Volum d'injecció	20 μ l

Detector	HP1200 UV-VIS a 214 nm
Longitud d'ona del detector	214 nm (regió UV)
Temperatura injecció	25°C
P columna	~ 76 bar
Temps de retenció AM	2,82 min

Taula 23: Condicions utilitzades en el cromatògraf de líquids per a l' injecció de patrons i mostres

A continuació, es mostra en una taula els valors d'àrea obtinguts a l'injectar per replicat els diferents patrons d'acrilamida:

Patró	Concentració patró acrilamida (ppm)	Àrea replicat 1	Àrea replicat 2
1	45,2	2487,3	2479,3
2	90,1	4877,5	4872
3	178,3	10147,5	10261,2
4	249,7	14717,8	14685,4

Taula 24: Valors d'àrea obtinguts pels diferents replicats dels patrons d'acrilamida

Seguidament, s'adjunta el gràfic de la recta de calibrat obtinguda utilitzant les dades exposades anteriorment:

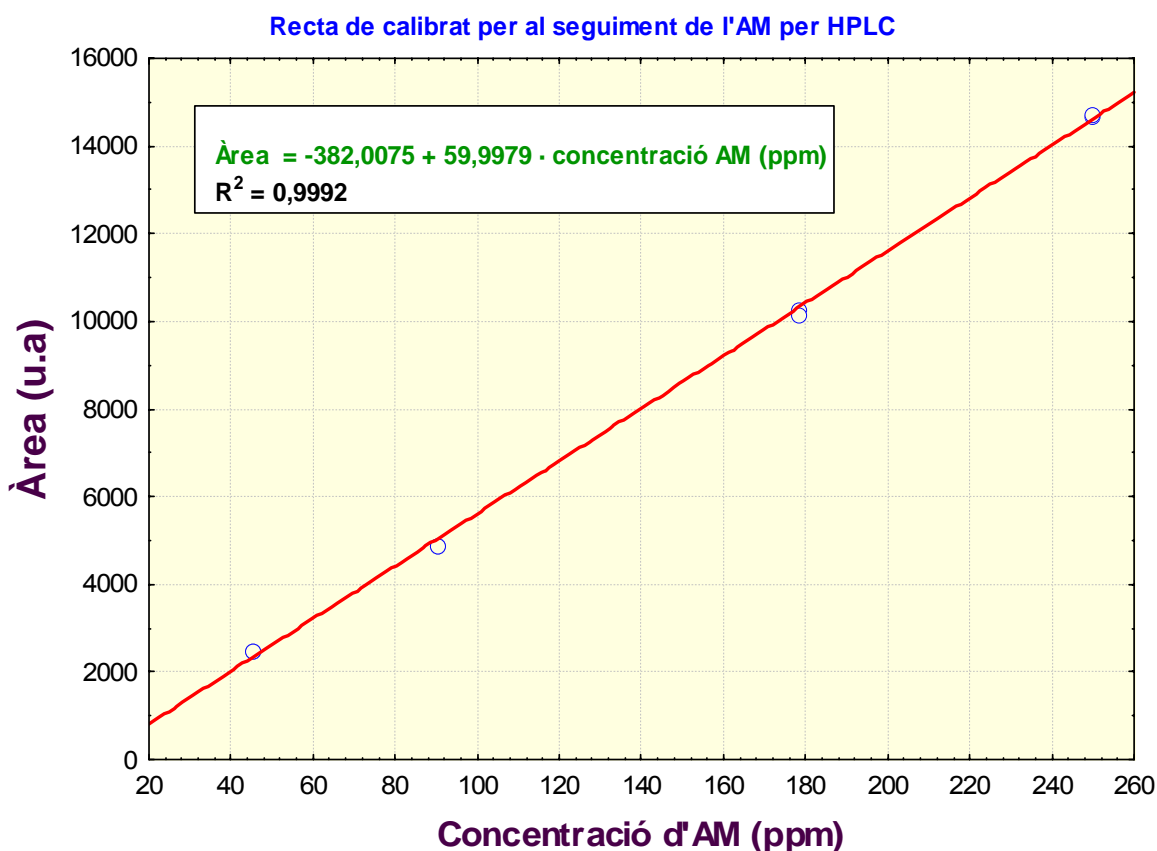


Fig.36: Recta de calibrat per al seguiment de l'acrilamida per HPLC

Procediment experimental per a la preparació de les mostres

Per al seguiment quantitatiu de l'acrilamida durant el transcurs de la reacció de polimerització es realitza l'experiment de síntesi de polímers floculants ja descrit en l'apartat 2.1.4 utilitzant la formulació de l'assaig experimental DEX a1 que conté un 72,5% de fase aquosa, un 25,4% de fase oli i un 2,1% d'emulsionants.

Es mostreja cada 15 minuts durant les 5 hores que dura la reacció de polimerització i l'etapa de post-reacció.

Així, cada 15 minuts i sense aturar el cabal de nitrogen que s'introdueix en el baló de reacció, s'obre un dels taps de vidre del baló de reacció i, mitjançant una pipeta pasteur de vidre, s'agafa aproximadament 1,5 g de mostra.

Tot seguit, s'introdueix en el dispositiu Perkin-Elmer per a l'enregistrament d'espectres IR una gota de mostra i s'enregistra el seu espectre IR.

A continuació, s'introdueix 1g de la mostra extreta en un pot d'estabilitat pesada mitjançant una balança analítica i s'hi introdueixen 25 g d'acetonitril. S'anota el pes exacte de mostra i el pes exacte d'acetonitril afegit.

S'introdueix el pot d'estabilitat que conté la mostra i el dissolvent en un dispositiu agitador que assoleix elevades revolucions, durant 3 hores per tal de realitzar l'extracció de l'acrilamida.

Una vegada superat aquest període de temps es procedeix, en algunes mostres, a la realització de dilucions per aconseguir que la concentració d'acrilamida es trobi en l'interval de concentracions escollit en la recta de calibrat i, posteriorment, a l'injecció de cada una de les mostres al cromatògraf de líquids per a la seva quantificació.

El procediment experimental comentat anteriorment és el mateix per a totes les mostres analitzades i avaluades.

Cada mostra es va injectar per duplicat al cromatògraf de líquids.

Resultats experimentals

En l'annex 1 es mostren diferents taules on hi figuren els diversos paràmetres experimentals associats a la INJECCIÓ 1 i a la INJECCIÓ 2.

Tot seguit es presenta una taula on hi figuren els valors de concentració i conversió obtinguts per a les dues injeccions realitzades:

Temps (min)	Concentració AM (ppm) INJECCIÓ 2	Concentració AM (ppm) INJECCIÓ 1	Conversió INJECCIÓ 1 (%)	Conversió INJECCIÓ 2 (%)
0	134.959	136.241	0,0	0,0
60	133.778	135.357	0,6	0,9
75	125.264	130.909	3,9	7,2
90	129.288	126.359	7,3	4,2
105	117.724	117.292	13,9	12,8
120	106.988	107.830	20,9	20,7
135	91.027	91.434	32,9	32,6
150	76.743	77.136	43,4	43,1
165	64.562	64.677	52,5	52,2
180	51.610	51.155	62,5	61,8
195	42.258	42.108	69,1	68,7
210	27.039	24.292	82,2	80,0
225	15.214	15.214	88,8	88,7
240	16.024	16.024	88,2	88,1
260	9.661	8.953	93,4	92,8
320	2.696	2.550	98,1	98,0
367	2.404	2.273	98,3	98,2
400	782	886	99,3	99,4

Taula 25: Valors de concentració i conversió obtinguts per a les dues injeccions

S'adjunten, seguidament, les representacions gràfiques on s'observa la tendència o l'evolució de la concentració d'acrilamida i la conversió d'acrilamida amb el temps.

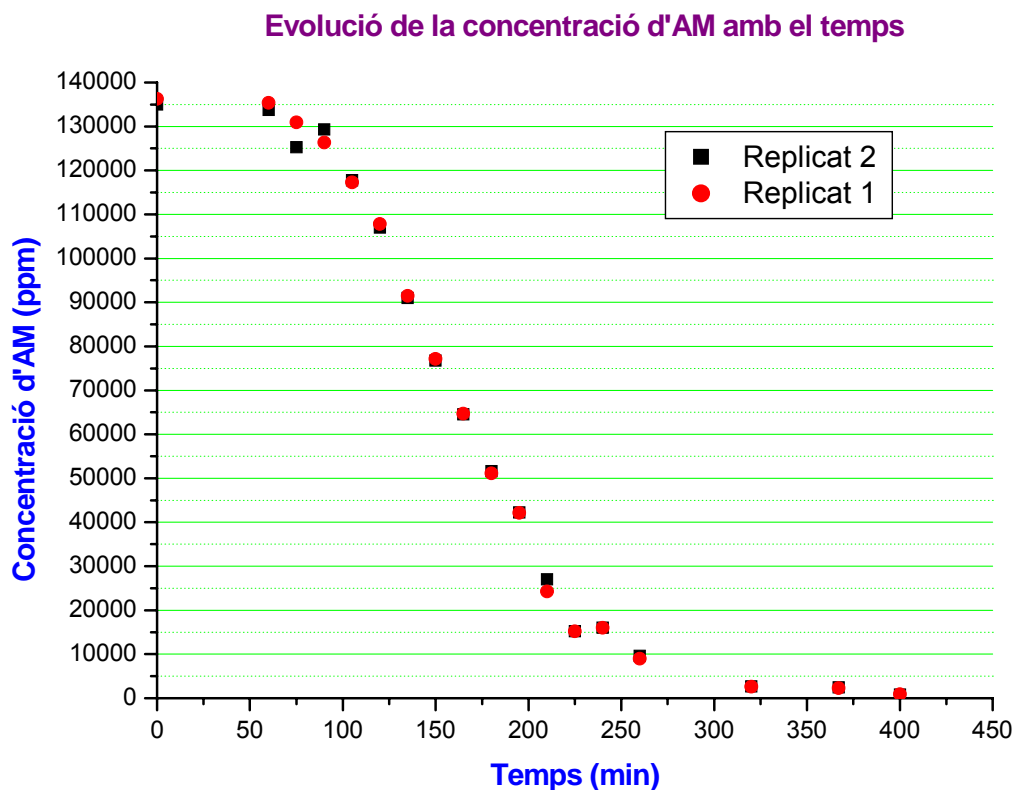


Fig.37: Representació gràfica concentració acrilamida-temps de reacció

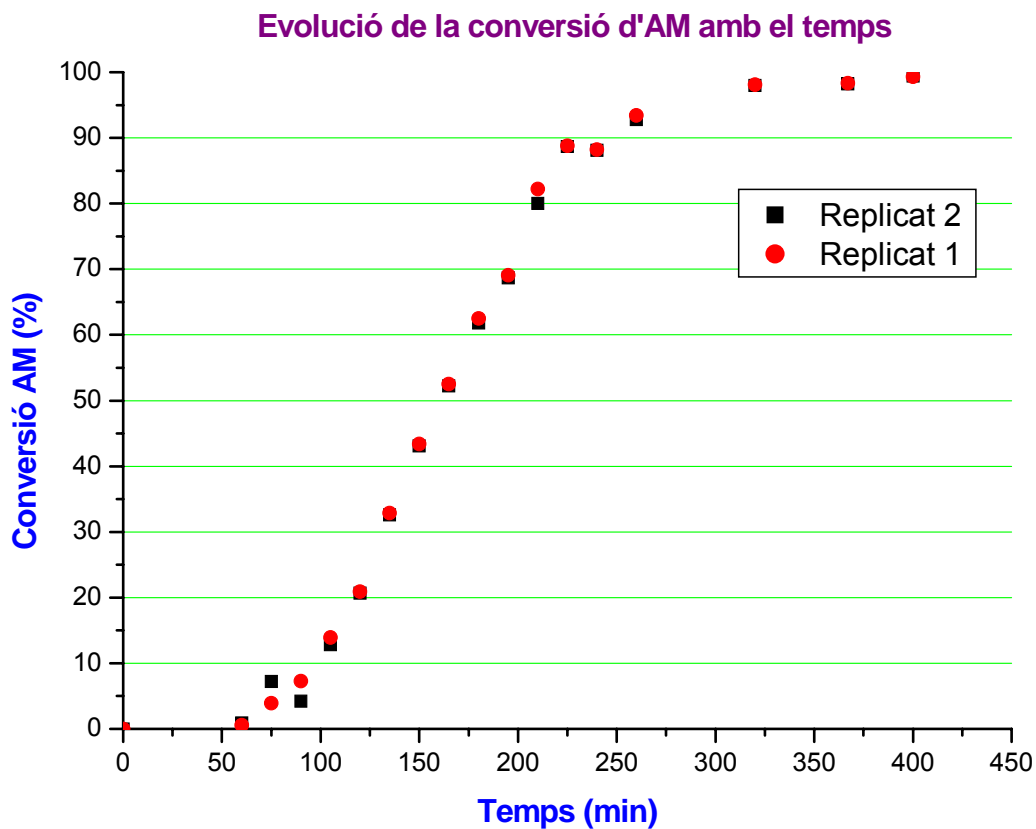


Fig.38: Representació gràfica conversió acrilamida-temps de reacció

Observacions

- En la figura corresponent a la representació gràfica de l'evolució de la concentració d'acrilamida amb el temps de reacció, pot observar-se que l'acrilamida es va consumint al llarg de la reacció. Aquest fet és evident si es té en compte que el monòmer d'acrilamida reacciona amb el monòmer catiònic per a generar el polímer final.
- En la figura corresponent a la representació gràfica de l'evolució de la concentració d'acrilamida amb el temps de reacció, també pot apreciar-se un decreixement exponencial de la concentració d'acrilamida amb el temps. Aquest decreixement s'accentua a l'hora i quart de l'inici de la reacció i fins les quatre hores aproximadament del començament de la reacció. El primer tram de la gràfica (0-75 minuts) és una línia més o menys recta de pendent 0 ja que encara no s'ha produït l'activació del catalitzador i, conseqüentment, no s'ha iniciat la reacció de polimerització. En el segon tram de la gràfica (75-225 min) té lloc la reacció de polimerització, per això s'observa una recta de pendent pronunciat. El tercer tram de la gràfica (225-400 min) és una recta de pendent lleugerament positiu degut a que estem a prop de la conversió màxima del sistema i la concentració de monòmer lliure és baixa.

La concentració teòrica d'acrilamida a l'inici de la reacció és de 132291 ppm.

Així, analitzant els resultats experimentals obtinguts per als dos replicats pot observar-se que existeix una bona concordança entre el valor teòric i el resultat experimental i que l'anàlisi per HPLC de l'evolució de la concentració d'acrilamida amb el temps proporciona bons resultats.

- En la figura corresponent a la representació gràfica de l'evolució de la conversió d'acrilamida amb el temps de reacció, s'observa una corba exponencial creixent a mesura que augmenta el temps de reacció degut al consum d'acrilamida (o monòmer catiònic) amb el temps com a conseqüència de la formació gradual del polímer.

2.4.2. Anàlisi qualitativa de la conversió d'acrilamida per IR

S'adjunten a l'annex els divuit espectres d' IR enregistrats durant el transcurs de la reacció de polimerització i l'etapa de post -reacció per a l'obtenció de polímers floculants. A continuació, en la figura següent es presenten els espectres IR de només quatre mostres (mostra 1, mostra 7, mostra 10 i mostra 17). La mostra 1 correspon a l' inici de la reacció de polimerització, on encara no s'ha iniciat el període d'activació, la mostra 7 s'associa al període de temps en què s'inicia l'exotèrmia de la reacció, la mostra 10 correspon al període de temps en què finalitza l'exotèrmia de la reacció i la mostra 17

s'associa a la finalització de l'etapa de post-reacció.

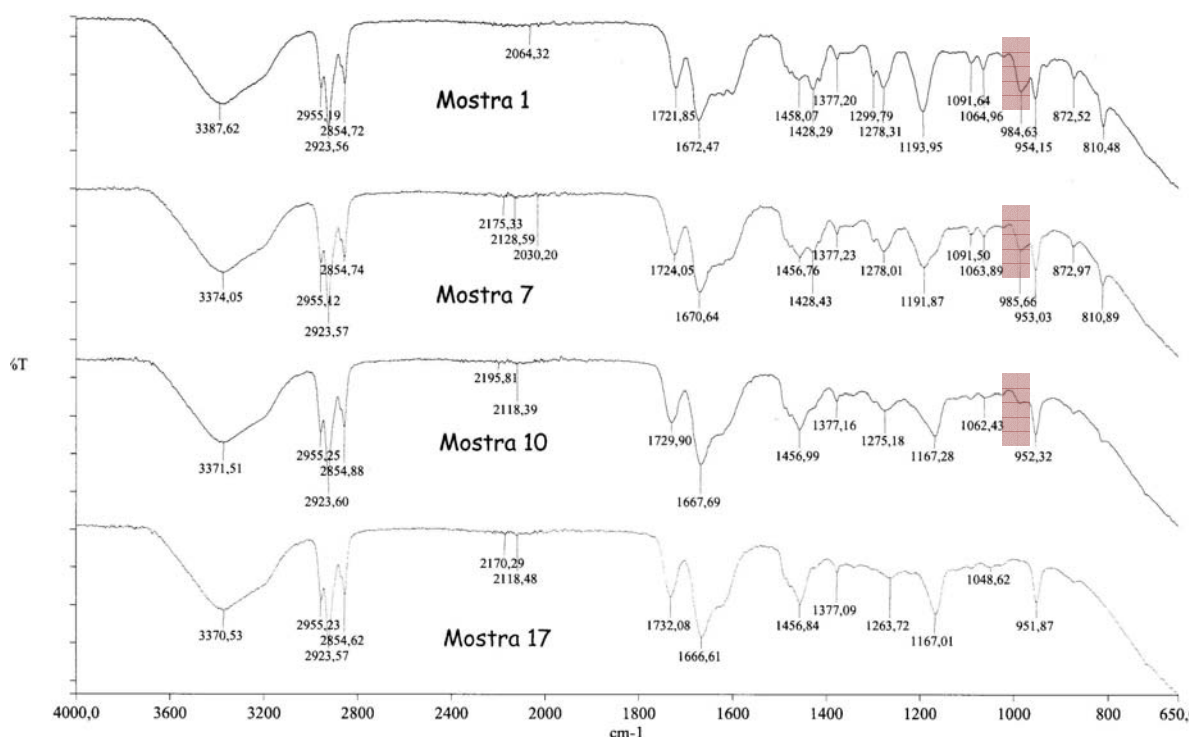


Fig. 39: Espectres IR de la mostra 1, mostra 7, mostra 10 i mostra 17

En la figura anterior pot observar-se que en la mostra 1 apareix una banda a 984cm^{-1} que correspon a la vibració de tensió del doble enllaç $\text{C}=\text{C}$ dels monòmers (acrilàmida i monòmer catiònic) ja que en aquest punt ens trobem en l'inici de la reacció i encara ni l'acrilàmida (ni el monòmer catiònic) han reaccionat. En la mostra 7 s'observa una banda situada a 985cm^{-1} corresponent a la banda mencionada anteriorment que apareix desplaçada a l'esquerra.

Per tant, aquesta banda engloba l'existència del doble enllaç $\text{C}=\text{C}$ de l'acrilàmida i del monòmer catiònic. També pot apreciar-se que aquesta banda situada a 985cm^{-1} va disminuint d'intensitat a mesura que avança la reacció, és a dir, a mesura que passem de la mostra 1 a la mostra 7, de la mostra 7 a la mostra 10, arribant a ser de molt difícil observació a la mostra 17. Això pot explicar-se considerant que a mesura que avança la reacció, els monòmers van reaccionant tenint en compte que el grup funcional reactiu dels monòmers és el doble enllaç $\text{C}=\text{C}$, de manera que al progressar la reacció, la quantitat de monòmer sense reaccionar disminueix i, conseqüentment, va disminuint la intensitat de la banda de vibració del doble enllaç $\text{C}=\text{C}$ a l'avançar la reacció de polimerització.

L'enregistrament dels diversos espectres IR en diferents instants de la reacció és molt interessant des del punt de vista industrial ja que permet la monitorització de la reacció utilitzant ATR-FTIR, una tècnica molt ràpida i que no necessita preparació de la mostra.

Així, per exemple, si mentre es sintetitza a nivell industrial el polímer floculant estudiat, es produeix una anomalia en el procés (com per exemple, descontrol de la T de reacció, no s'observa amb claredat l'exotèrmia,...) si la reacció es té monitoritzada és possible conèixer amb exactitud i fiabilitat en quin punt de la reacció ens trobem. Es pren una mostra del reactor industrial en l'instant de temps en què s'ha produït o observat l'anomalia i s'enregistra un espectre IR. Mitjançant una opció del menú desplegable de l'aparell IR que s'anomena *Compare* i, tenint prèviament introduïts en l'aparell IR una seqüència d'espectres IR del producte a analitzar, és possible conèixer i determinar a quin punt de la reacció correspon la mostra, és a dir, és possible saber a quin espectre IR de la seqüència s'assembla més l'espectre IR del qual volem determinar en quina etapa de la reacció ens trobem.

2.5. Pressupost del projecte

El pressupost que es calcula a continuació es basa exclusivament en el **cost dels reactius utilitzats en la realització d'un experiment**. Seria també necessari i interessant incloure en el pressupost el cost dels aparells utilitzats en la realització i caracterització del producte però implica un càlcul d'amortitzacions dels aparells que potser queda fora dels objectius d'aquest treball.

- cost de procés

En aquest apartat es té només en compte els reactius utilitzats per a efectuar l'experiment.

• **REACTIUS**

- Aigua destil·lada
- Dissolvents orgànics
- Emulsionant 1
- Emulsionant 2
- Acrilàmida 40%
- Monòmer catiònic
- Inversor
- Altres components fase oli
- Additius per ajustar el pH de la fase aquosa
- Nitrogen
- Aigua per a refrigerar

• **MATERIAL**

- Baló de reacció de 1l
- Tapa metàl·lica
- Dos gots de precipitats de 1l
- Dos gots de precipitats de 150ml
- Set pipetes de plàstic
- Vareta de vidre
- Embut de vidre
- Pala de fusta
- Refrigerant
- PT-100
- Bany d'oli
- Motor d'agitació
- Agitador pla

- Elevador
- Aigua per refrigerar
- Balança de precisió
- Malla de 100 µm de diàmetre de porus
- Pot de plàstic per a l'emmagatzematge

A continuació, es presenta una taula on hi figuren el cost unitari i el cost total dels diferents reactius que intervenen en el cost del procés (cal especificar que en aquest estudi de pressupost no s'ha tingut en compte ni el cost d'amortització d'aparells ni el del material reutilitzable):

CONCEPTE	COST UNITARI (€/kg)	COST TOTAL (€)
REACTIUS		
Aigua destil·lada	0,01	0,0002
Dissolvents orgànics	0,9	0,225
Emulsionant 1	1,7	0,034
Emulsionant 2	1,8	0,036
Acrilamida 40%	0,8	0,240
Monòmer catiònic	3	1,05
Inversor	1,7	0,068
Altres components fase oli	NO ES CONSIDEREN	NO ES CONSIDEREN
Additius per ajustar el pH de la fase aquosa	NO ES CONSIDEREN S'addicionen en quantitats < 0,3%	NO ES CONSIDEREN
Nitrogen	0,2155	3,250
Malla de 100 µm de diàmetre de porus	5 (1 malla s'utilitza per 4 assajos)	1,250
TOTAL (€)	4,90	

Taula 26: Conceptes que intervenen en el cost de la realització d'un experiment sense tenir en compte cap càlcul d'amortitzacions dels aparells

2.6. Impacte ambiental

L'objectiu d'aquest apartat és fer un diagnosi ambiental que proporcioni una idea aproximada de l'impacte ambiental associat a la realització d'un experiment (consum elèctric i mobilitat).

L'impacte ambiental és l'alteració de la qualitat del medi ambient produïda per una activitat humana.

Hi ha una sèrie de problemes ambientals que afecten en major o menor proporció a totes les poblacions humanes i que, per tant, la seva resolució és decisiva per a tota la humanitat. Dins d'aquests problemes es poden incloure l'efecte hivernacle, la disminució de la capa d'ozó, la pèrdua de la biodiversitat, la contaminació i l'esgotament dels recursos naturals.

En aquesta part de l'anàlisi de l'impacte ambiental s'intenta avaluar el consum energètic i el transport associats a la realització d'un experiment.

En el següent apartat, es tractarà la gestió dels residus dels productes químics utilitzats i generats.

En aquest primer apartat, s'intenta avaluar l'impacte ambiental associat a la realització d'un únic experiment mitjançant un indicador ambiental, que són eines de gestió sorgides de la necessitat de reduir la gran quantitat d'informació que s'ha de manipular per a prendre decisions en relació a la protecció i millora del medi ambient. Per avaluar l'impacte de cada una de les accions que poden afectar al medi ambient es necessita una unitat de mesura comuna que acostuma a utilitzar-se el consum energètic en KW·h, la qual ens permet quantificar l'impacte ambiental causat per cada una de les accions mitjançant factors de conversió extrets i tabulats d'estudis realitzats pel Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya i altres institucions (num ref) que ens permeten convertir la mesura en KW·h a Kg de CO₂. És interessant convertir els paràmetres energètics en Kg de CO₂ ja que el CO₂ és un dels gasos principals responsables de l'efecte hivernacle i del canvi climàtic que tant se'n parla actualment. Per obtenir un valor més clar de l'impacte ambiental que provoca cada un dels factors estudiats s'introdueix una nova valoració (extret de ⁽⁷⁾) que s'anomena *petjada ecològica* (Rees i Wackernagel, 1995) que es defineix com la superfície de territori ecològicament productiva necessària per generar els recursos utilitzats i assimilar els residus produïts per una població definida, amb un nivell de vida determinat. Aquest nou concepte permet traduir els Kg de CO₂ associats a cada activitat amb les hectàrees de bosc necessàries per absorbir el CO₂ generat mitjançant la dada extreta de l'estudi "La petjada ecològica de l'EUPM" ⁽⁷⁾ on s'indica que el bosc de la Catalunya Central fixa a l'entorn 125g de

carboni per metre quadrat i any, que correspon a una capacitat de fixació de 4,58 t CO₂ per hectàrea i any.

Així doncs, cada paràmetre que pot afectar al medi ambient dut a terme durant la realització d'un experiment es convertirà en KW·h i, a continuació, a Kg de CO₂, de manera que es pot calcular els Kg de CO₂ que es generen a l'efectuar una experiència podent avaluar la contribució als diversos impactes ambientals que existeixen.

Impacte ambiental per consum energètic

En aquest apartat, s'avalua el consum elèctric originat per la maquinària necessària per duu a terme un experiment (apartat 2.1.4) i el consum de benzina necessari per arribar a les instal·lacions de l'empresa on es duen a terme els diversos experiments.

El factor de conversió tabulat i extret d'un estudi realitzat a l'EUPM⁽⁷⁾ que permet relacionar el paràmetre energètic KW·h d'electricitat amb la variable Kg de CO₂ és el següent:

Electricitat: 0,264 Kg de CO₂ /kW·h (valor obtingut a partir de les dades de producció d'energia elèctrica a Catalunya)

A continuació, es presenta una taula on hi figuren les activitats que comporten consum elèctric durant la realització d'un experiment (en aquesta taula no s'inclou la caracterització del producte).

Aparell	KW·h electricitat consumida	Kg CO ₂	Hectàrees de bosc necessàries per fixar aquest CO ₂
Bany d'oli tèrmic	5,1	1,3464	$2,94 \cdot 10^{-4}$
Turmix	0,01	0,00264	$5,76 \cdot 10^{-7}$
Agitador	0,35	0,0924	$2,02 \cdot 10^{-5}$
Campana de ventilació	2,5	0,66	$1,44 \cdot 10^{-4}$
Viscosímetre	0,0011	0,0002904	$6,34 \cdot 10^{-8}$
TOTAL	7,9611	2,1017	$4,59 \cdot 10^{-4}$ hectàrees

Taula 27: Conceptes que intervenen en l'impacte ambiental per consum energètic durant la realització d'un experiment

No s'ha calculat l'electricitat utilitzada per la balança de precisió, els fluorescents...la neteja, i altres costos poc significatius.

Impacte ambiental per transport

Tot seguit es calcula l'impacte ambiental associat al transport. Els desplaçaments a les instal·lacions de l'empresa s'han fet amb un cotxe de benzina; tenint en compte que el consum d'un litre de benzina genera 2,13 kg de CO₂ i que un cotxe de benzina consumeix 0,11 litres/km, obtenim els resultats que es mostren a continuació:

Distància recorreguda (Km)	Consum de benzina (litres)	Emissions de CO ₂ (kg)	Hectàrees de bosc necessàries per a fixar aquest CO ₂
7	0,77	1,64	$3,58 \cdot 10^{-4}$

Taula 28: Conceptes que intervenen en l'impacte ambiental per transport durant la realització d'un experiment

Així, en la taula que es mostra a continuació, calculem l'impacte ambiental total (tenint en compte el consum elèctric i la mobilitat) associat a un experiment.

	Kg de CO ₂	Hectàrees de bosc necessàries per a fixar aquest CO ₂
Consum elèctric	2,1017	$4,59 \cdot 10^{-4}$
Mobilitat	1,64	$3,58 \cdot 10^{-4}$
TOTAL estimat	3,7417	$8,17 \cdot 10^{-4}$

Taula 29: Kilograms de CO₂ i hectàrees de bosc associats en l'impacte ambiental per consum energètic i per transport durant la realització d'un experiment

2.7. Gestió de residus

El polímer floculant obtingut és un làtex blanc, d'aspecte viscós que s'extreu del baló de reacció amb l'ajuda d'una espàtula de fusta o metàl·lica.

Aquest polímer final es filtra a través d'una malla de 100 µm de diàmetre de porus i, finalment, s'envasa el producte en un pot de plàstic.

Aproximadament un 1-2% de làtex queda a les parets del reactor durant la operació de descàrrega i, aproximadament, un 1% de làtex es perd durant la operació de filtrat.

Els aparells instrumentals de vidre utilitzats durant la reacció es netegen amb aigua calenta. Aquests polímers, en aigua, presenten la propietat que s'inflen, per tant, cal evitar la introducció d'una elevada quantitat de residus de polímers en la canonada durant el procés de neteja dels aparells per evitar la seva obstrucció.

Aquests tipus de polímers catiónics requereixen força insistència per a la seva extracció dels aparells instrumentals de vidre, de manera que s'ha calculat que aproximadament es necessiten uns 40 l d'aigua calenta per a netejar tot el material de vidre utilitzat per a realitzar un experiment.

Els residus polimèrics que s'extreuen del baló de reacció, es col·loquen en bidons de plàstic degudament identificats amb les etiquetes corresponents i, quan aquests estan plens, es portaran a l'abocador per a ser incinerats.

El repte de la incineració és produir una combustió tan completa com sigui possible per a reduir els residus a sòlids inerts. No obstant, els gasos i les cendres residuals resten com a fonts potencials de contaminació. Un cop cremats, s'ha d'assegurar que la toxicitat dels productes hagi desaparegut amb la crema.

La incineració té lloc en un forn que consisteix en una estructura tancada (on té lloc la crema), revestida amb material refractari, equipada amb reixes i proveïda de grans quantitats d'aire. El forn està format per una cambra de combustió seguida d'una cambra aïllada que permet que els gasos de combustió s'expandeixin i redueixin la seva velocitat, les partícules es dipositen prèviament a l'emissió de gasos a la xemeneia construïda amb xapa⁽⁸⁾.

3. CONCLUSIONS FINALS

Assolit aquest punt del projecte, cal fer una valoració positiva sobre els resultats obtinguts ja que s'ha assolit la major part dels objectius plantejats inicialment.

S'ha aconseguit optimitzar la síntesis de polímers floculants mitjançant la tècnica de polimerització en microemulsió inversa obtenint polímers amb rendiments de floculació satisfactoris.

Hem modificat diverses variables experimentals i n'hem estudiat l'efecte i discutit els resultats.

S'han caracteritzat els polímers mitjançant diverses tècniques experimentals.

Els trets més destacables i significatius a considerar pel què fa al procediment de síntesi i caracterització dels polímers es resumeixen a continuació:

- ✓ S'ha desenvolupat a escala de laboratori, un procediment que permet obtenir microlàtex estables d'elevat pes molecular en forma de microemulsió inversa de forma repetitiva i reproducible.
- ✓ Durant l'evolució de la reacció es produeixen canvis en la transparència i viscositat del polímer.
- ✓ El compost azo utilitzat és capaç d'iniciar la polimerització de l'acrilamida i el monòmer catiònic utilitzats durant tot el projecte.
- ✓ L'HLB del sistema tensioactiu té una clara influència en les propietats d'estabilització de la microemulsió durant la reacció i a la capacitat de solubilització del polímer en aplicacions posteriors.
- ✓ Existeix un valor mínim de HLB que facilita la solubilització del polímer en aplicacions posteriors, però cal buscar un equilibri en el valor del HLB del sistema per evitar el fenomen d'autoinversió a valors d'HLB elevats.
- ✓ S'ha determinat que el pH de la fase aquosa ha de trobar-se en el rang de 3-5,5 per evitar la hidròlisi parcial del monòmer catiònic.
- ✓ La introducció de reticulacions en el polímer afecta negativament a la qualitat d'aquest com a floculant, ja que l'existència de reticulacions en les macromolècules disminueix la mobilitat i la flexibilitat d'aquestes per adaptar-se a la geometria de les partícules col·loïdals, i, en conseqüència, són incapaces d'adsorbir-se sobre tots els llocs actius de les molècules, de manera que disminueix l'eficiència del polímer com a floculant.
- ✓ Degut a l'elevada calor de reacció de l'acrilamida ($\Delta H < 0$), cal prestar especial atenció en les primeres etapes de la reacció de polimerització que és quan es

produeix l' exotèrmia de la reacció ja que es pot produir un augment significatiu de la temperatura de la reacció que si no es controla pot provocar la pèrdua de les propietats de la microemulsió. En aquest sentit, és convenient utilitzar un sistema de refrigeració adequat i un sistema d'agitació correcte que permeti una bona transferència de calor.

- ✓ El procés de polimerització en microemulsió inversa es duu a terme a escala industrial des de temps endarrere amb èxit.

Actualment, s'està incidint en una nova etapa del projecte que consisteix en la síntesi de polímers floculants utilitzant un oli biodegradable com a medi continu (fase orgànica).

4. REFERÈNCIES

- (1) Escudero Sanz, Fco.Javier; *Desarrollo de floculantes de alta carga catiónica (60-80%) mediante la técnica de polimerización en microemulsión inversa*; 2003; Universidad Politécnica de Madrid (Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales)
- (2) Ochoa Gómez, José R; Muñoz Hernández, Marta; Sasía Santos; Pedro M; et al; *Obtención de floculantes no iónicos y aniónicos (densidad de carga 40%) por polimerización en microemulsión inversa. Influencia del sistema tensioactivo*; Revista Iberoamericana de Polímeros, 2003,4,14
- (3) *Water soluble polymers*; SNF Floerger
- (4) J.Gregory; *Flocculation, Sedimentation & Consolidation* (Brij M. Moudgil, P.Somasundaran ed.); Proc. Of Eng. Foud. Conf., 125, 1985.
- (5) Skoog; Leary; *Análisis Instrumental*; 4ªed.; Mc Graw Hill
- (6) Ferrer,M; Costa,M;Bonafeu,M.Dolors;Estrada,M;Roger,E; *Ciències de la Terra i del medi ambient*; 1999; Ed.Castellnou
- (7) <http://www.lennotech.com>
- (8) <http://www.upc.es/mediambient/documents/documents/petjadaEUPM.pdf>
- (9) Nemerow, L.; Dasgupta, A.; *Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos*; Ed. Díaz de Santos, S.A., 1998, Madrid.
- (10) Pretsch.E; Bühlmann.P; Affolter.C; Herrera.A;Martínez.R; *Determinación estructural de compuestos orgánicos*; Ed. Masson
- (11) http://mediambient.gencat.net/cat/el_medi/C_dimatic/documents_relacionats.jsp?ComponentID=112436&SourcePageID=112595#1

ANNEXES

5. ANNEX 1

A continuació, es presenten les taules corresponents als diferents paràmetres experimentals obtinguts per a la INJECCIÓ 1 i per a la INJECCIÓ 2:

Mostra	Àrea (u.a)	ppm dilució (g/kg)	Pes làtex (g)	Pes ACN (g)	Pes extracte (g)	Pes ACN (g)	ppm a la mostra (g/kg)
1	4.972,8	89,2	1,035	19,446	1,004	76,469	136.241
2	4.709,2	84,9	0,990	19,462	1,005	76,580	135.357
3	4.561,5	82,4	0,991	19,492	1,010	76,614	130.909
4	4.591,4	82,9	1,022	19,480	1,022	76,650	126.359
5	4.262,5	77,4	1,043	19,484	1,009	76,666	117.292
6	3.535,6	65,3	0,966	19,511	0,996	76,574	107.830
7	3.193,7	59,6	1,003	19,121	1,015	76,568	91.434
8	2.582,2	49,4	1,012	19,498	1,007	76,554	77.136
9	1.762,6	35,7	0,872	19,521	1,002	76,541	64.677
10	1.686,1	34,5	0,987	19,528	1,086	76,454	51.155
11	1.278,5	27,7	1,002	19,489	1,041	76,416	42.108
12	6.299,1	111,4	1,010	19,497	1,031	10,045	24.292
13 (A)	3.748,6	68,8	0,998	19,401	1,024	10,044	15.214
13 (B)	3.844,0	70,4	0,998	19,401	1,024	10,044	15.565
14 (A)	4.016,3	73,3	1,013	19,521	1,022	10,002	16.024
14 (B)	4.082,0	74,4	1,013	19,521	1,022	10,002	16.264
15	2.086,2	41,1	0,978	19,450	1,069	10,065	8.953
16	3.560,9	65,7	1,056	19,438	1,000	1,000	2.550
17	2.986,3	56,1	1,010	19,439	1,000	1,000	2.273
18	939,1	22,0	1,018	19,472	1,000	1,000	886

Taula 30: Paràmetres experimentals associats a la injecció 1

On els ppm presents la mostra es calculen mitjançant l'expressió següent:

$$ppm \text{ presents a la mostra} = ppm \text{ dilució} \left(\frac{pes \text{ làtex} + pes \text{ ACN}}{pes \text{ làtex}} \cdot \frac{pes \text{ extracte} + pes \text{ ACN}}{pes \text{ extracte}} \right)$$

Dilucions realitzades per a la injecció de les mostres en l'HPLC:
Mostra 1-11: dilució 1:100 en un matràs de 100ml
Mostra 12-15: dilució 1:10 en un pot d'estabilitat
Mostra 16-18: injecció directa

- Tot seguit, es mostra una taula on hi figuren els diversos paràmetres experimentals associats a la INJECCIÓ 2:

Mostra	Àrea (u.a)	ppm dilució (g/kg)	Pes làtex (g)	Pes ACN (g)	Pes extracte (g)	Pes ACN (g)	ppm a la mostra (g/kg)
1	4.922,4	88,4	1,035	19,446	1,004	76,469	134.959
2	4.649,8	83,9	0,990	19,462	1,005	76,580	133.778
3	4.348,3	78,8	0,991	19,492	1,010	76,614	125.264
4	4.706,7	84,8	1,022	19,480	1,022	76,650	129.288
5	4.279,6	77,7	1,043	19,484	1,009	76,666	117.724
6	3.505,0	64,8	0,966	19,511	0,996	76,574	106.988
7	3.177,8	59,3	1,003	19,121	1,015	76,568	91.027
8	2.567,1	49,2	1,012	19,498	1,007	76,554	76.743
9	1.758,8	35,7	0,872	19,521	1,002	76,541	64.562
10	1.704,5	34,8	0,987	19,528	1,086	76,454	51.610
11	1.284,4	27,8	1,002	19,489	1,041	76,416	42.258
12	7.054,5	123,9	1,010	19,497	1,031	10,045	27.039
13 (A)	3.748,6	68,8	0,998	19,401	1,024	10,044	15.214
13 (B)	4.154,2	75,6	0,998	19,401	1,024	10,044	16.708
14 (A)	4.016,3	73,3	1,013	19,521	1,022	10,002	16.024
14 (B)	4.390,5	79,5	1,013	19,521	1,022	10,002	17.388
15	2.281,2	44,4	0,978	19,450	1,069	10,065	9.661
16	3.785,3	69,5	1,056	19,438	1,000	1,000	2.696
17	3.179,8	59,4	1,010	19,439	1,000	1,000	2.404
18	783,0	19,4	1,018	19,472	1,000	1,000	782

Taula 31: Paràmetres experimentals associats a la injecció 2

Dilucions realitzades per a la injecció de les mostres en l'HPLC:
Mostra 1-11: dilució 1:100 en un matràs de 100ml
Mostra 12-15: dilució 1:10 en un pot d'estabilitat
Mostra 16-18: injecció directa

A continuació es presenten els espectres IR obtinguts per a les diferents mostres analitzades pel seguiment de l'acrilamida:

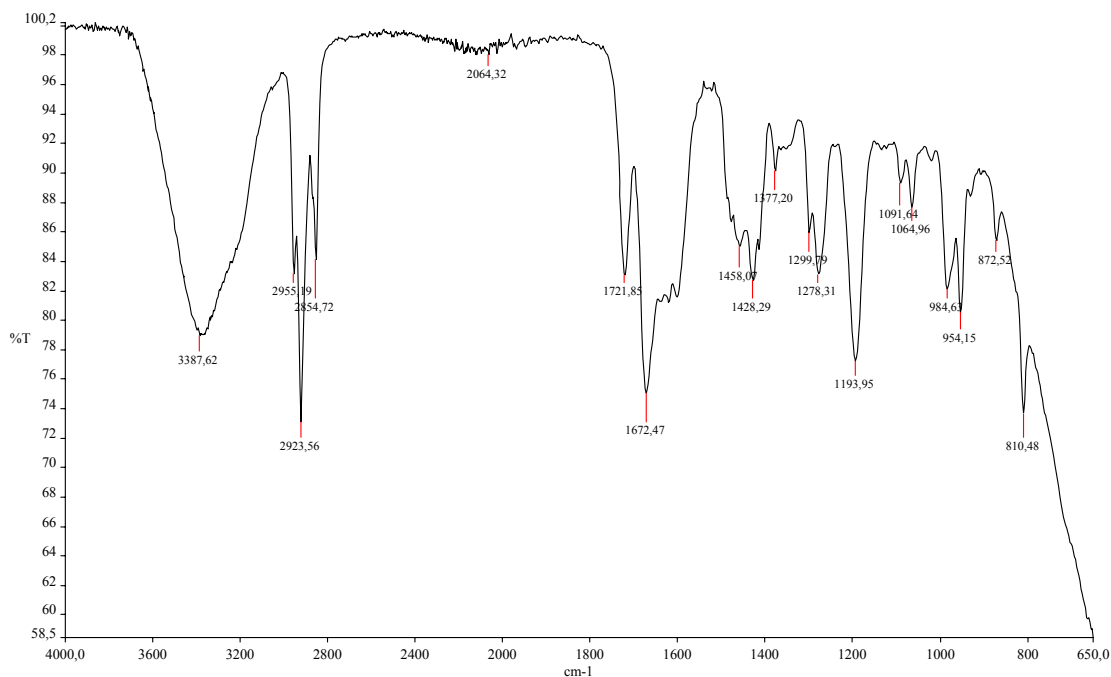


Fig. 40: Espectre IR de la mostra 1

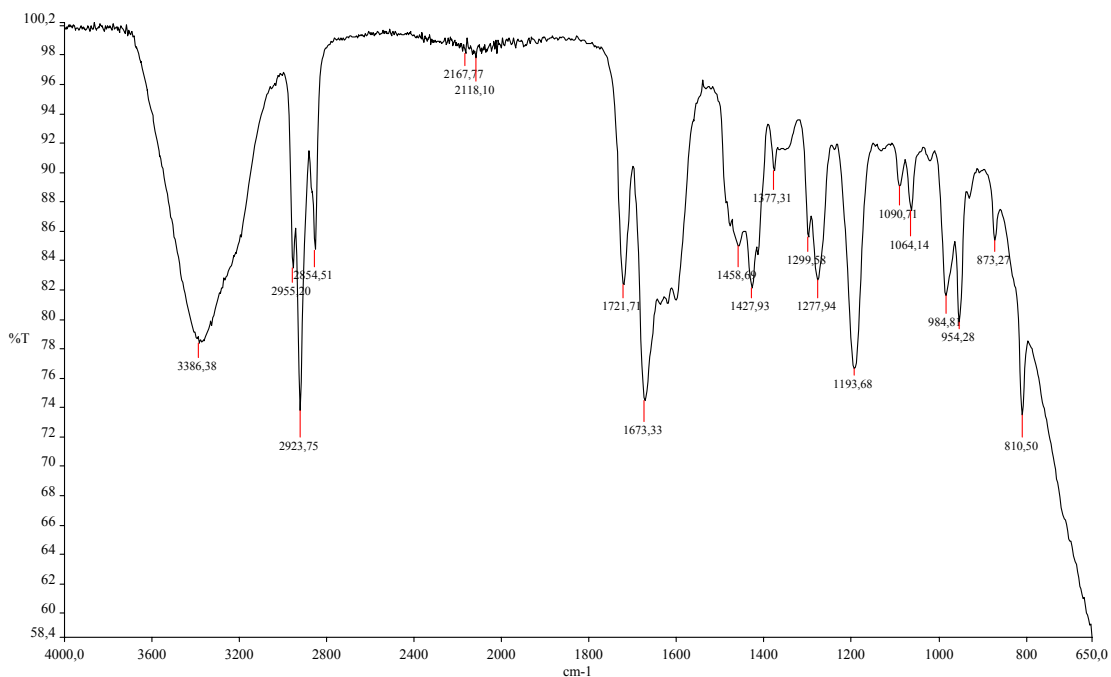


Fig. 41: Espectre IR de la mostra 2

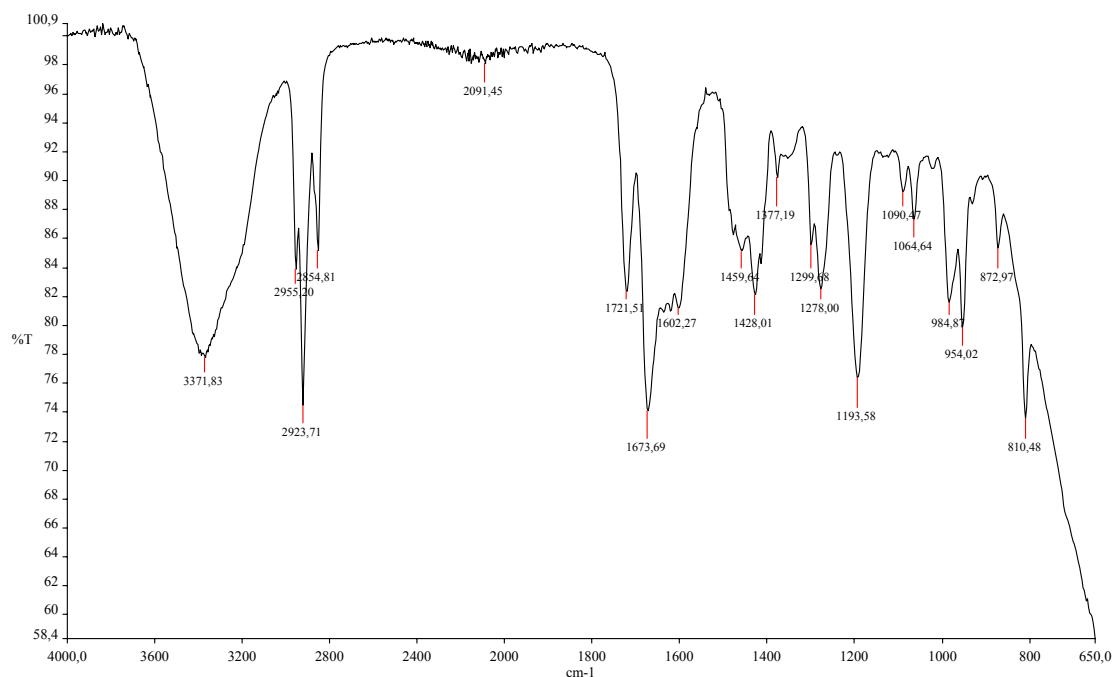


Fig. 42: Espectre IR de la mostra 3

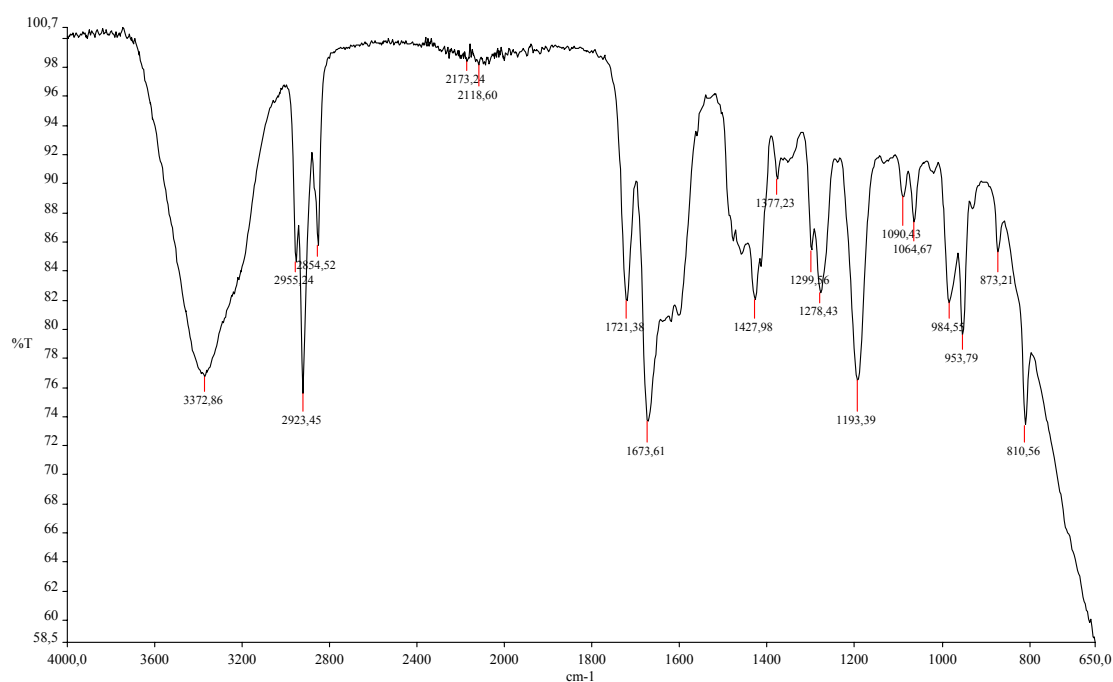


Fig. 43: Espectre IR de la mostra 4

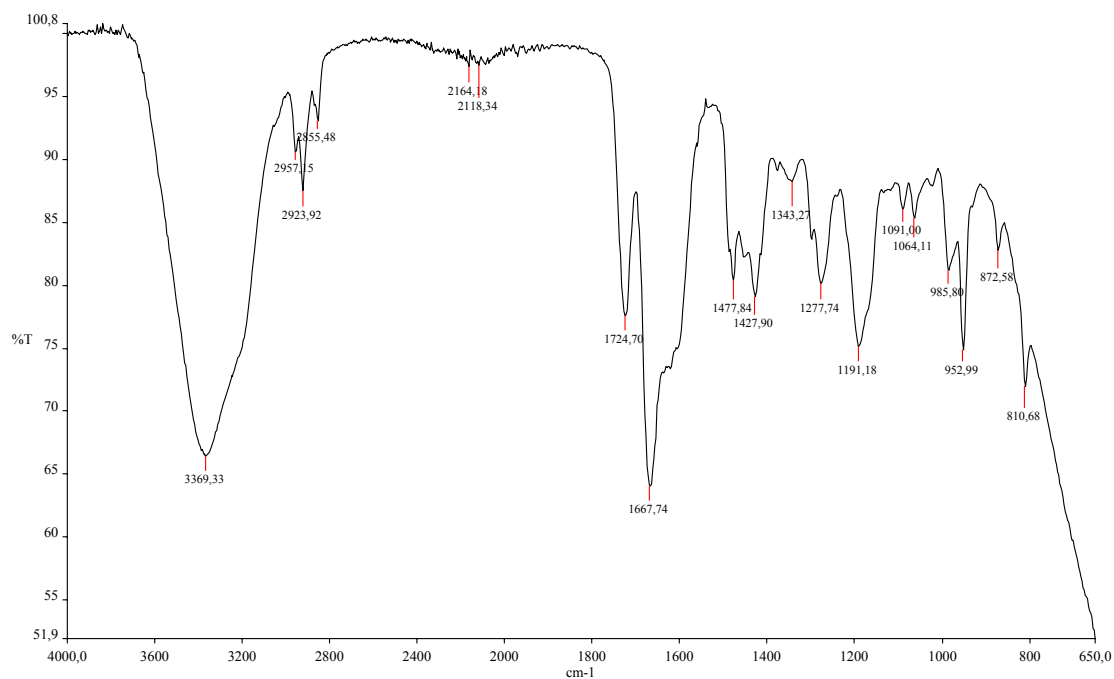


Fig.44: Espectre IR de la mostra 5

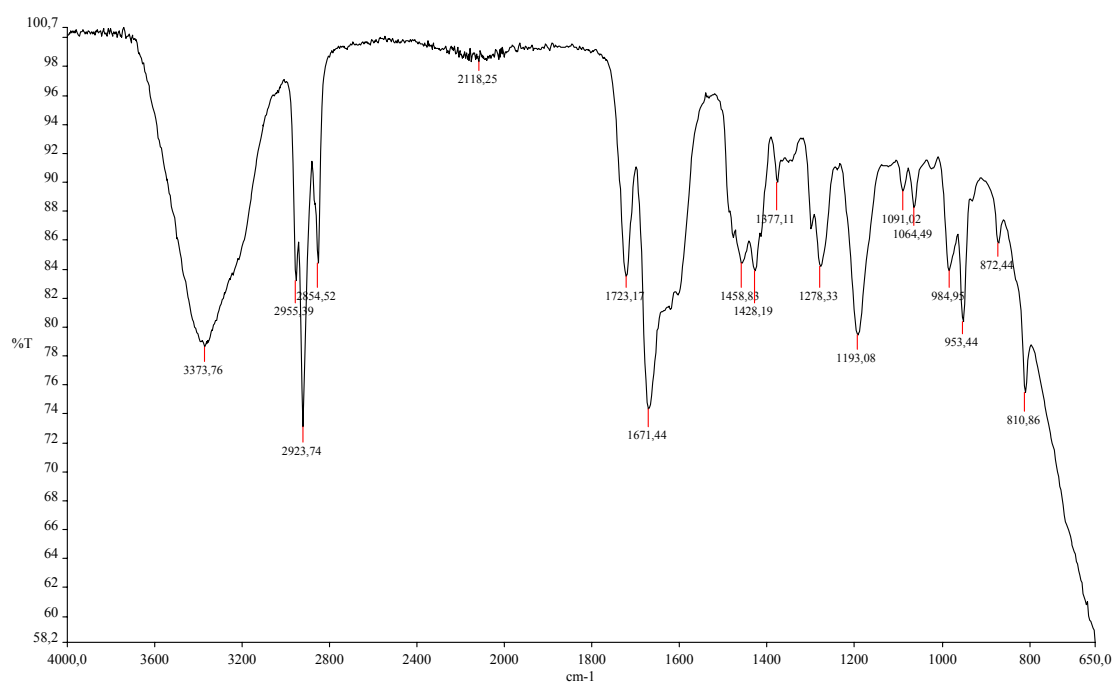


Fig. 45: Espectre IR de la mostra 6

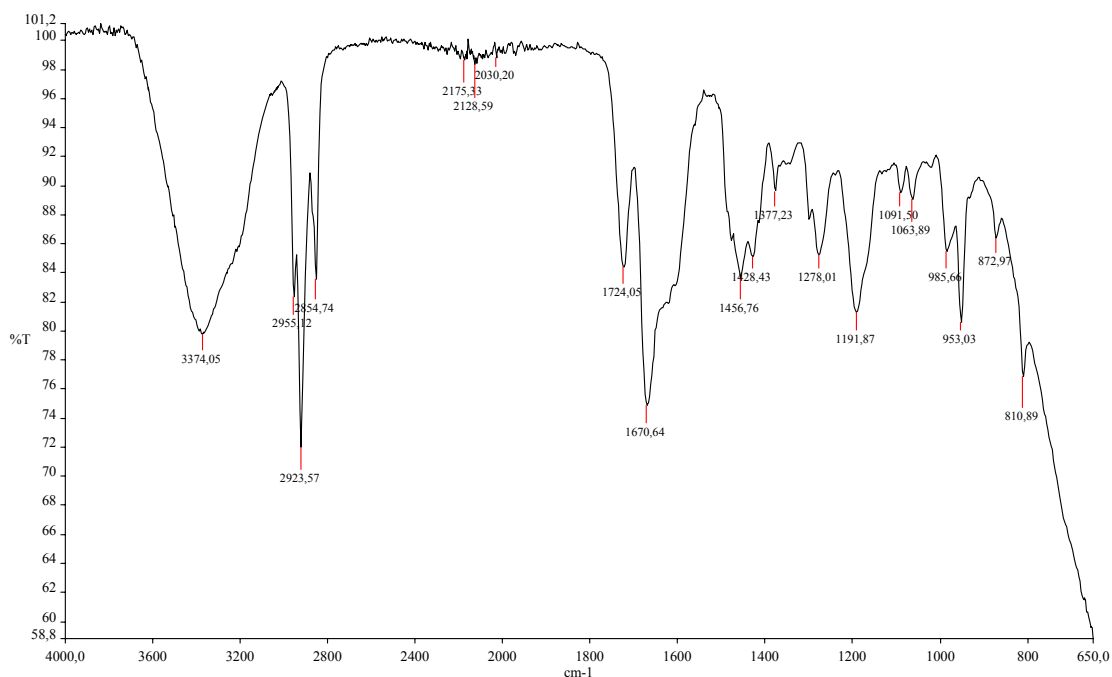


Fig.46: Espectre IR de la mostra 7

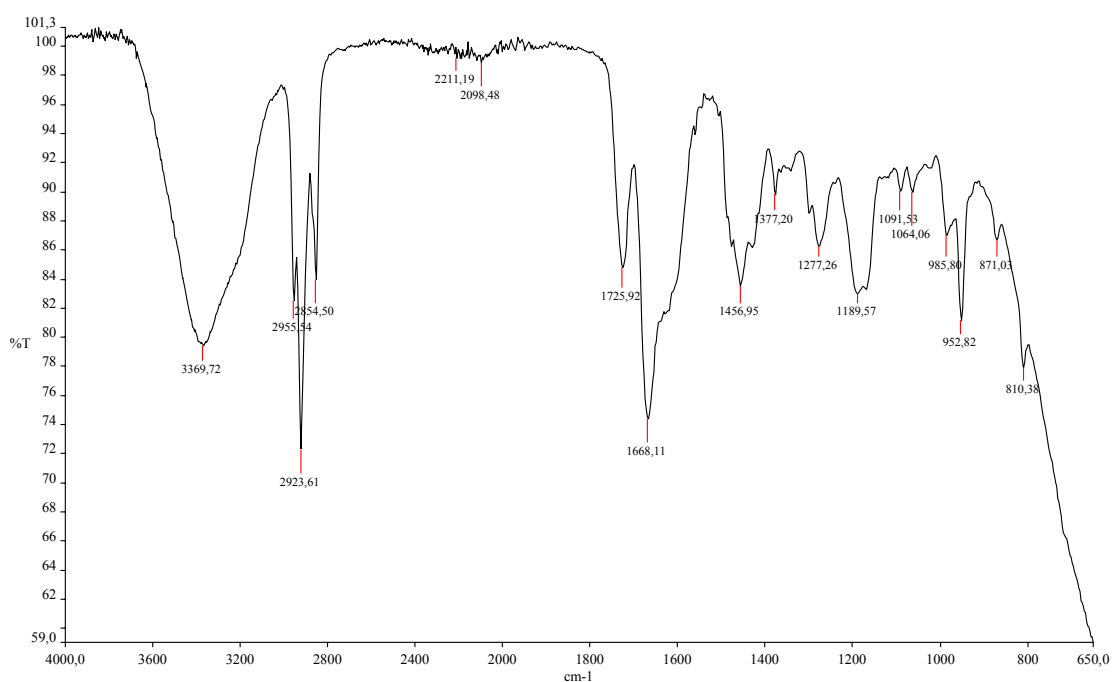


Fig. 47: Espectre IR de la mostra 8



Fig.48: Espectre IR de la mostra 9

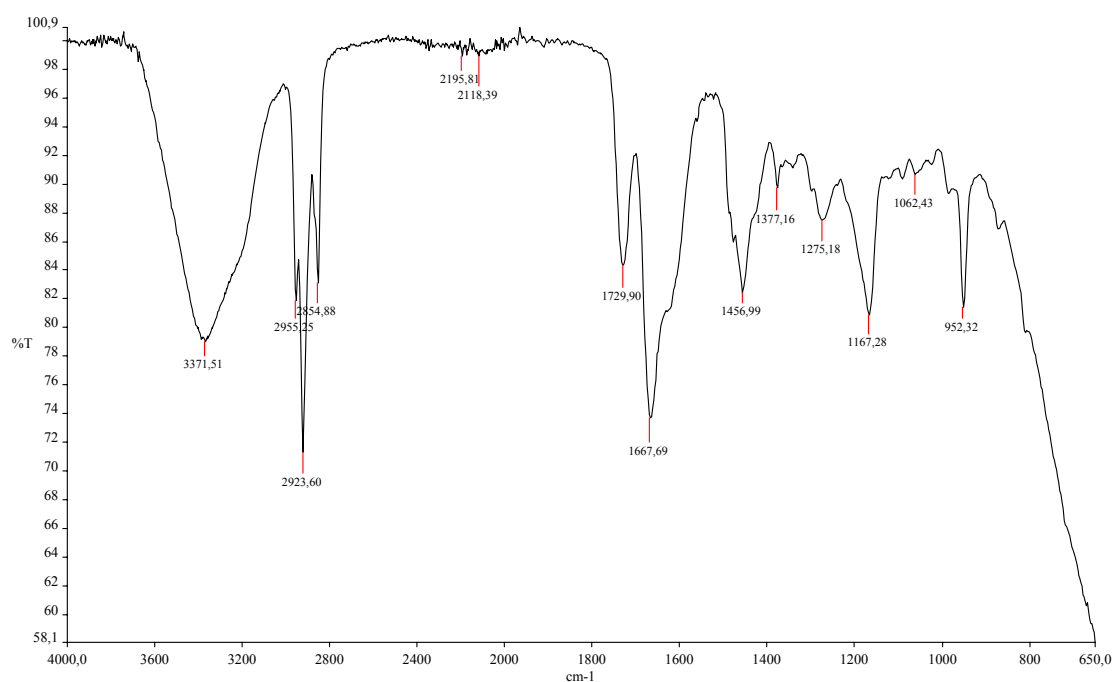


Fig.49: Espectre IR de la mostra 10

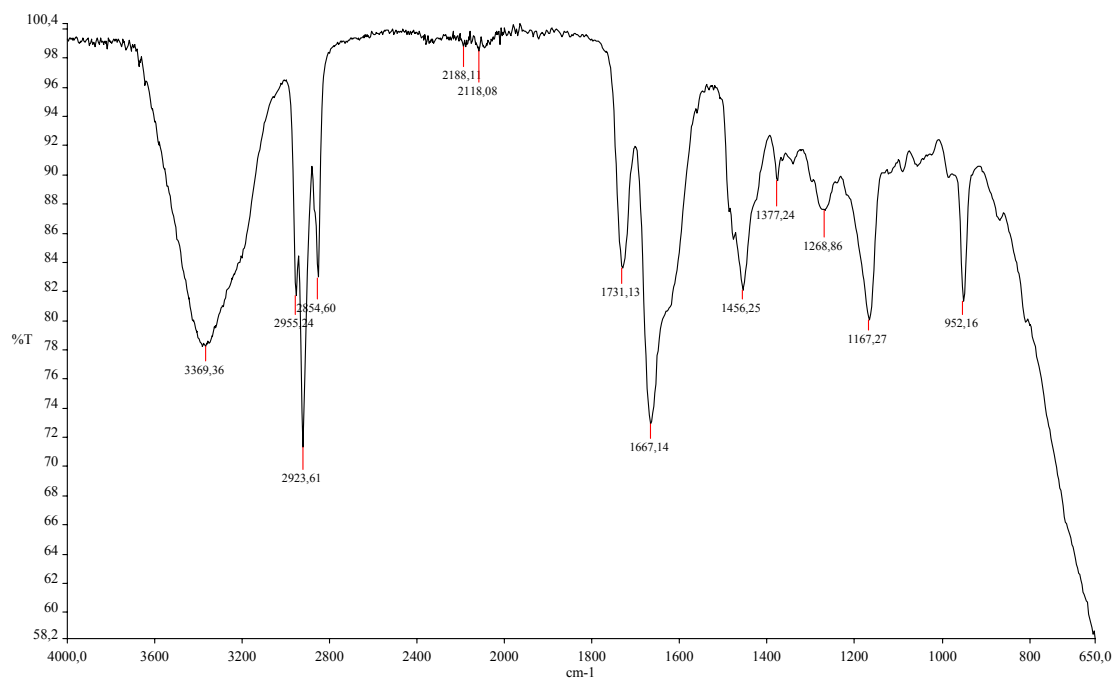


Fig. 50: Espectre IR de la mostra 11

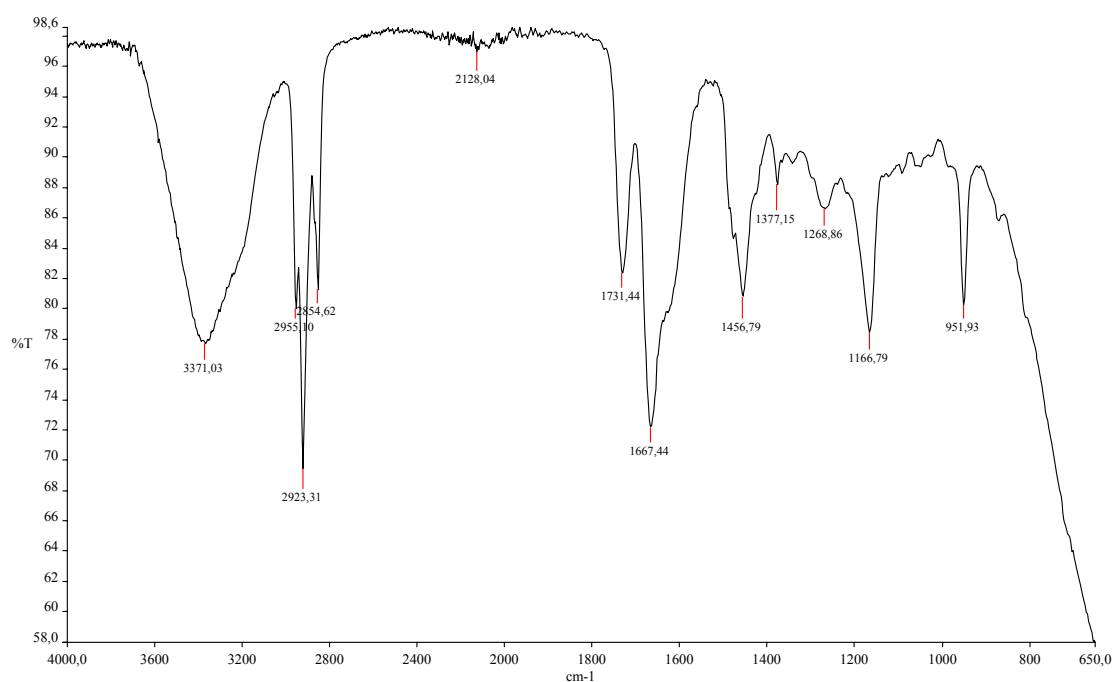


Fig. 51: Espectre IR de la mostra 12

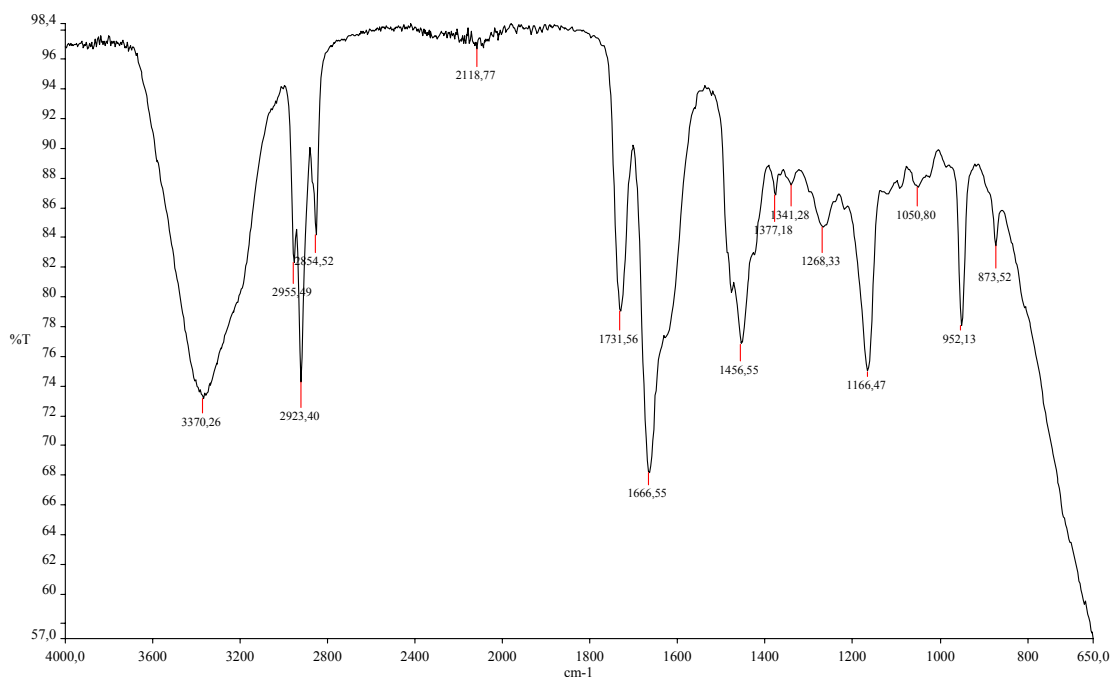


Fig. 52: Espectre IR de la mostra 13

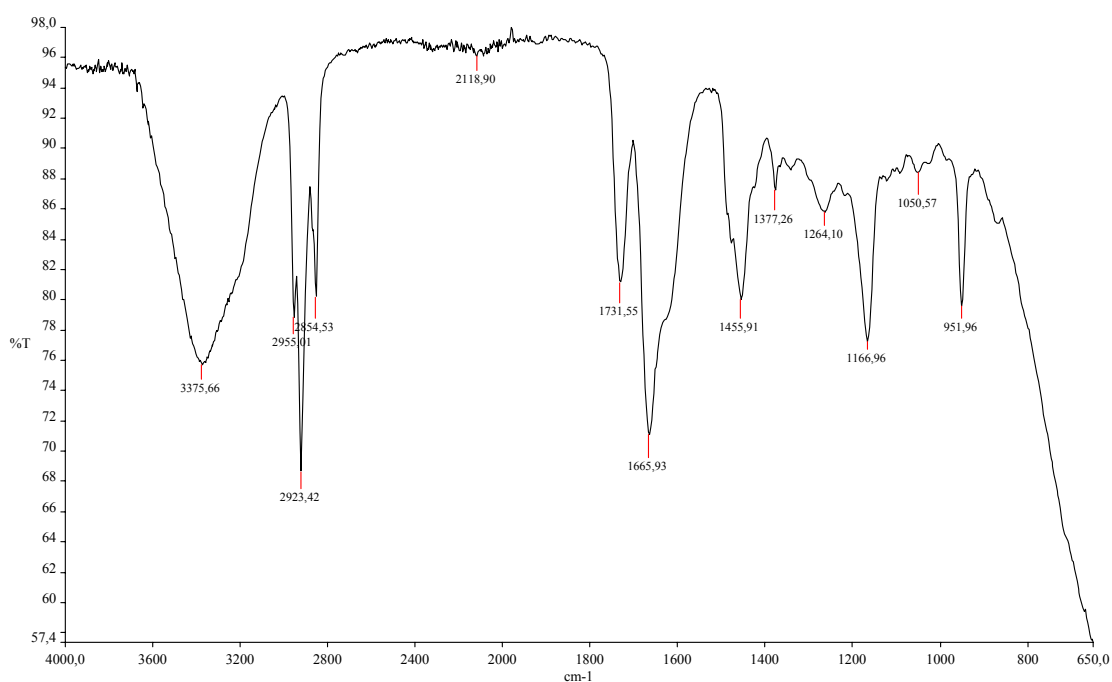


Fig. 53: Espectre IR de la mostra 14

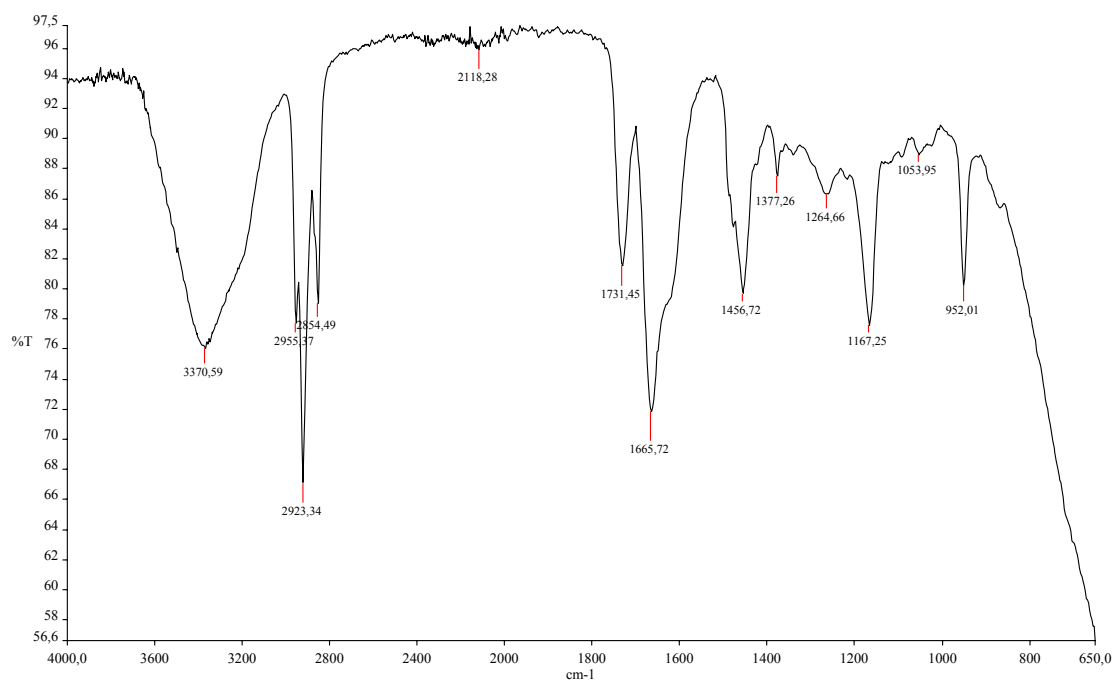


Fig.54: Espectre IR de la mostra 15

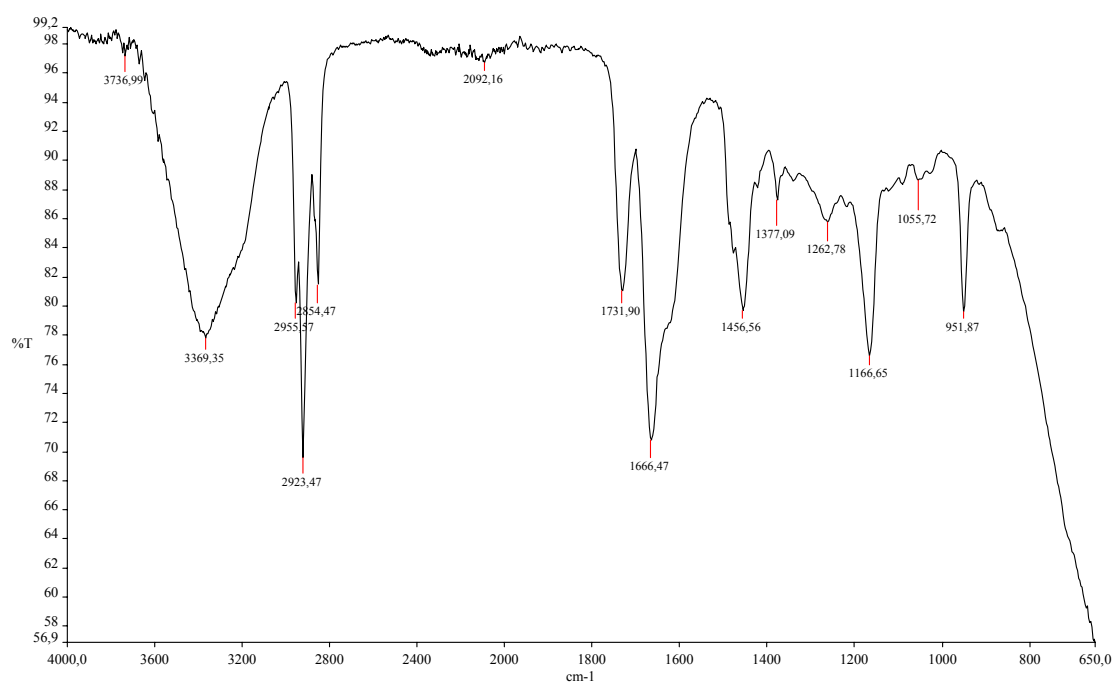


Fig. 55: Espectre IR de la mostra 16

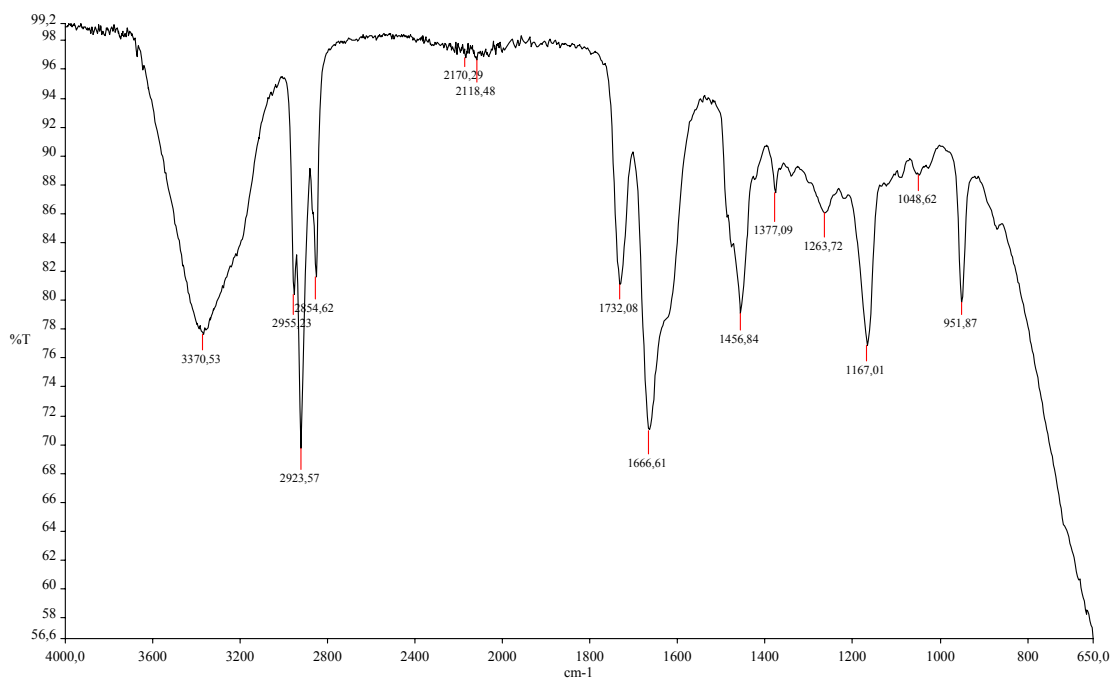


Fig. 56: Espectre IR de la mostra 17

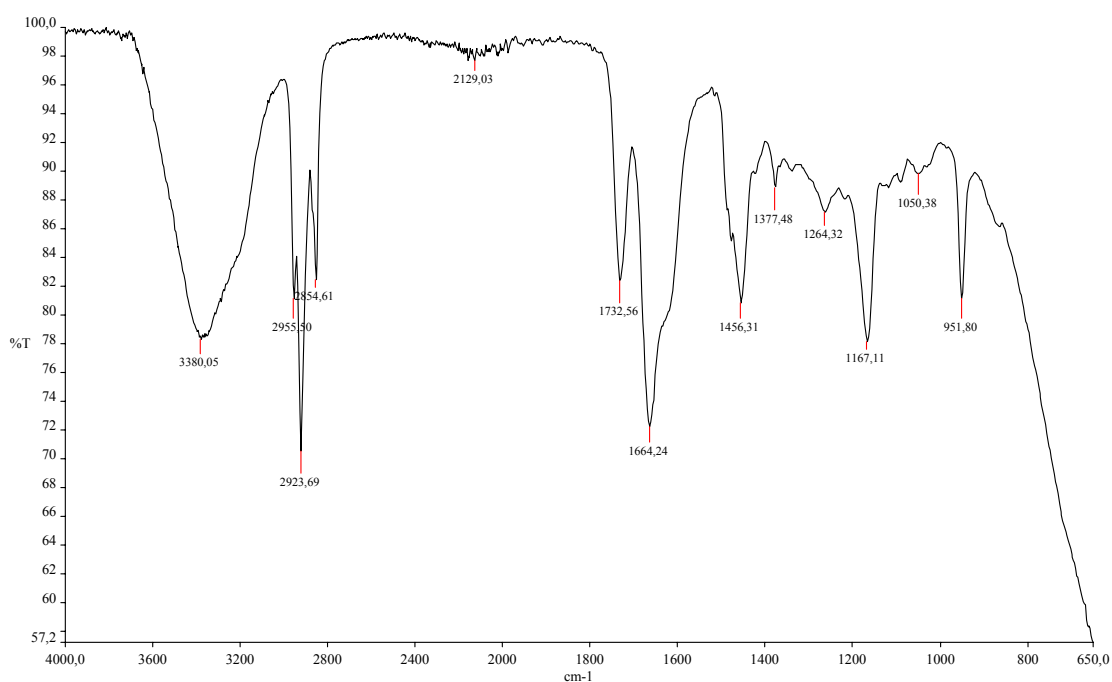


Fig.57: Espectre IR de la mostra 18

ANNEX 2

Tractament d'aigües residuals industrials

D'una manera general, l'esquema per al tractament d'aigües residuals podria ser el següent:

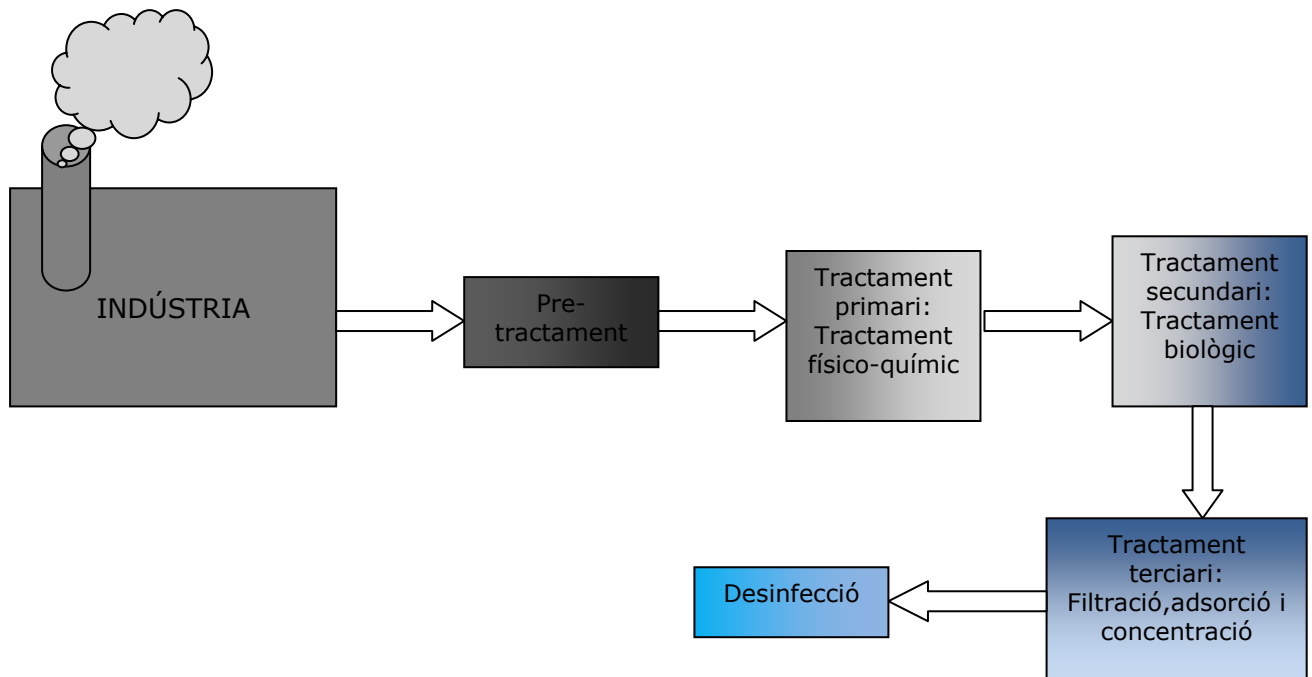


Fig. 58: Esquema general del tractament d'aigües residuals en una EDAR

PRE-TRACTAMENT

La primera fase del procés de depuració s'anomena **pre-tractament** i consisteix en operacions destinades a preparar les aigües que faciliten el bon funcionament dels tractaments posteriors. Se n'eliminen els sòlids més grossos (desbast), els greixos i les sorres i se'n regula el pH.

El **desbast** és el primer estat del tractament, tant per a les aigües superficials com per a les aigües residuals i consisteix en l'eliminació de les partícules sòlides de dimensió gran. S'efectua fent passar l'aigua a través de reixes amb separació entre barres progressivament més petites. Per acabar aquesta fase també es pot tamissar o filtrar l'aigua amb sistemes que impedeixin el pas de partícules d'entre 2 i 5 mm.

Primer hi ha un pou d'extracció de sorres, on s'extreuen els elements de més pes (sorra, grava, objectes metàl·lics, etc.) per mitjans mecànics.

L'extracció s'efectua amb una grua dotada d'una "cullera" mòbil. Llavors l'aigua passa al pou d'entrada on l'aigua s'eleva amb un joc de tres cargols d'Arquímedes. Així és

impulsada a una altura suficient que li permetrà circular per la resta d'elements de la planta fins al final, simplement per desnivell.

Seguidament, l'aigua residual es fa passar a través de 3 tamissos, que són una mena de sedassos, per extreure'n les partícules més petites; aquesta operació s'anomena desbast. El pretractament s'acaba en el desorrador-desgreixador, on es destrien sorres i greixos airejant i remonent l'aigua amb procediments mecànics perquè els greixos surin i les sorres s'enfonsin.

TRACTAMENT PRIMARI O FÍSICO-QUÍMIC

El pas següent té per objecte la reducció dels sòlids en suspensió i les partícules col·loïdals de les aigües. Això es fa en els decantadors primaris.

Aquests són tancs circulars a través dels quals s'hi fa passar l'aigua, evitant produir-hi agitació. Al fons d'aquests dipòsits s'hi sedimenten una part de les partícules sòlides contingudes en l'aigua residual que han aconseguit travessar el pretractament i que constitueixen el que s'anomenen **fangs primaris**.

Els compostos presents en l'aigua es poden classificar en tres categories: sòlids en suspensió, partícules col·loïdals ($<1\ \mu\text{m}$) i substàncies dissoltes (inferior a varis nm).

La següent etapa del tractament primari consisteix en el procés de **clarificació** que consisteix en l'eliminació de la terbolesa, color i contingut de matèria en suspensió i matèria orgànica. Aquest procés consta de dues etapes:

- **Procés de coagulació-floculació** que facilita la retirada dels sòlids en suspensió i de les partícules col·loïdals mitjançant un tractament químic.

L'etapa de coagulació consisteix en la desestabilització de les partícules col·loïdals causada per l'addició d'un reactiu químic anomenat coagulant.

La floculació consisteix en l'aglomeració de les partícules desestabilitzades en microflocs i després en flocs més grans que poden ser dipositats. L'addició d'un altre reactiu anomenat floculant promou la formació del floc.

Els factors que poden promoure la coagulació-floculació, són el gradient de velocitat, el temps i el pH. El temps i el gradient de velocitat són importants a l'augmentar la probabilitat de que les partícules s'uneixen. Per una altra banda, el pH és un factor important en la retirada de les partícules col·loïdals.

Les etapes del procés de coagulació-floculació són les que es presenten a continuació:

- 1) Addició del coagulant que reacciona amb l'aigua generant-se un sòlid que pot precipitar.
- 2) Desestabilització de les partícules col·loïdals per adsorció de les molècules de

coagulants a la superfície de les partícules col·loïdals

3) Transport

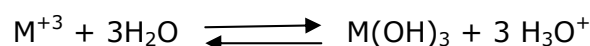
Coagulants i floculants

Coagulants

Cations trivalents: la neutralització en la superfície de partícules col·loïdals negatives s'aconsegueix per l'addició de cations en el cas de cations inorgànics. Els ions trivalents són deu vegades més eficaços que els ions bivalents. Les sals trivalents d'alumini i ferro segueixen sent utilitzades extensament en tots els tractaments de coagulació de l'aigua.

Influència del pH

El coagulant inorgànic degut a la seva hidròlisis, canvia les propietats físico-químiques de l'aigua tractada (pH, conductivitat,...)



El pH necessari per a la coagulació, es pot ajustar per l'addició d'un àcid o d'una base.

Catió	pH òptim per a la coagulació-floculació
Al ⁺³	6,0-7,4
Fe ⁺³	>5

Producció del fang

La formació de l'hidròxid metàl·lic causa la formació d'una quantitat substancial de fang que s'ha d'eliminar en el procés final de separació sòlid-líquid.

Coagulants orgànics

També poden utilitzar-se coagulants orgànics. L'avantatge d'aquests polielectròlits és que neutralitzen directament les partícules col·loïdals negatives. Per tant, per aquesta acció directa, la quantitat de fang que es produeix es redueix considerablement.

Floculants

Abans s'utilitzaven polímers inorgànics (sílice activada) i polímers naturals (midó,...) però l'ús de polímers floculants orgànics sintètics produeix una quantitat mínima de fang, que combinat amb tècniques modernes de separació pot permetre produir un fang molt dens que pot tractar-se directament en una unitat de dessecació.

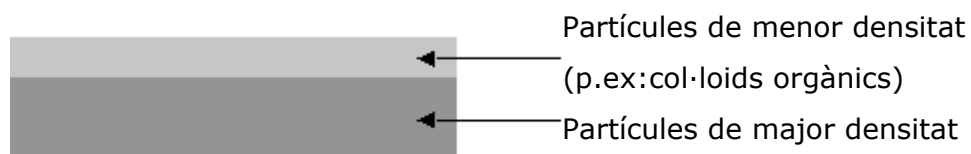
En el tractament d'aigües residuals industrials, s'utilitza un coagulant inorgànic o orgànic i, normalment, un floculant d'un polímer catiònic o aniònic. El tractament de fangs orgànics requereix la utilització de floculants catiònics mentre que el tractament de fangs inorgànics requereix la utilització de floculants aniònics.

- La següent etapa del procés de clarificació és la **decantació** que consisteix en la separació de les dues fases (aigua i sòlids) per sedimentació dels sòlids.

La última etapa del tractament primari és la **centrifugació** que pretén eliminar les partícules que hagin pogut escapar de la decantació.

Centrifugació

La centrifugació és un procés de separació que utilitza l'acció de la força centrífuga per a promoure l'acceleració de partícules en una mescla de sòlid-líquid. S'observen dues fases ben diferenciades en el recipient durant la centrifugació: el sediment (que no té una estructura uniforme)



i el concentrat que és el líquid flotant, que pot ser tèrbol degut a la presència de partícules col·loïdals molt fines que no es disposen fàcilment.

Les aplicacions del procés de centrifugació en el tractament d'aigües són les que es presenten a continuació:

- Separació de substàncies sòlides de suspensions molt concentrades
- Separació de suspensions d'oli de baix contingut en sòlids en suspensió
- Separació d'efluents oliosos concentrats
- Separació de partícules pesants i de gran tamany amb l'ajuda d'hidrociclons

Centrifugadors

Els centrifugadors s'encarreguen de la separació de les partícules mitjançant la força d'acceleració gravitacional que s'aconsegueix gràcies a una rotació ràpida. Aquest procés pot provocar la sedimentació o suspensió de les partícules o pot aconseguir la força necessària per a la filtració a través d'algun tipus de filtre.

L'aplicació més habitual és la separació de substàncies sòlides a partir de suspensions altament concentrades, de manera que en el tractament d'aigües residuals, s'aconsegueix la formació d'un sediment més o menys consistent.

El principi bàsic de la separació és similar al de la separació per gravetat, però en aquest cas, la força motriu és major al ser el resultat de la rotació d'un líquid: en el cas de la

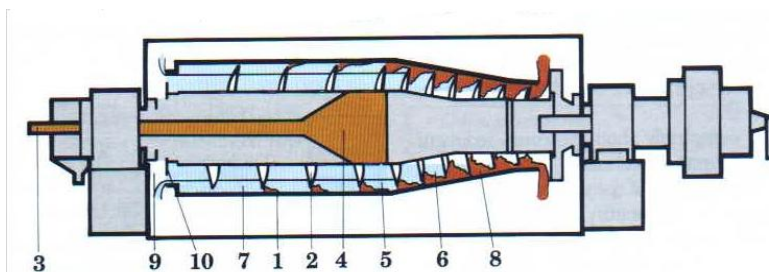
sedimentació, on la força motriu és el resultat entre les diferències de densitat de les partícules sòlides i líquides, la separació s'aconsegueix amb una força de l'ordre de 1000 a 20000 vegades superior a la força de la gravetat.

Tipus

La majoria dels centrifugadors roten gràcies a algun tipus de força motriu. Els tipus de centrifugadors per a la sedimentació inclouen:

- Hidrociclons
- Campana tubular centrífuga (bowl)
- Càmera de centrifugació (chamber bowl)
- Centrifugador de cistella perforada (imperforate basket)
- Separador de discs (disk stack separator)
- Decantador (decanter)

Només es comentarà el decantador centrífug; que ha estat dissenyat per a la manipulació d'una concentració significativa de sòlids en la suspensió d'alimentació. Al mateix temps assoleix elevats nivells de clarificació del concentrat líquid. Consisteix en una càmera cilíndrica horitzontal (1) que rota a elevada velocitat, amb un clau helicoidal d'extracció (2) situat co-axialment. El clau s'ajusta perfectament al contorn de la càmera, de manera que només permet aigua clara entre la càmera i el rotador. La velocitat diferencial entre el clau i el rotador és el que provoca un moviment d'arrossegament per a la recollida dels sòlids, que s'acumulen en les parets de la càmera.



1. Cilindre cònic
2. Clau d'extracció
3. Alimentació
4. Distribuïdor
5. Espai entre anells
6. Producte de sedimentació
7. Nivell líquid
8. Zona d'assecatge
9. Líquid clarificat
10. Límit d'ajust

El producte a ser tractat (3) s'introdueix axialment en la unitat mitjançant un distribuïdor apropiat (4). És propulsat en l'espai anell (5) que es forma en la superfície interna de la

cambrà i el cos del rotador. El procés de rotació té lloc dins de la secció cilíndrica de la cambra. La velocitat relativa del rotador empeny els productes sedimentats (6) al llarg de la cambra. L'arrossegament dels sòlids en la longitud del con permet que els sediments passin a fora de la fase líquida clarificada. Mentre l'entrada d'aigua sigui contínua s'estableix un nivell líquid (7) en la unitat seguint la superfície cilíndrica que constitueix la superfície externa del anell líquid. Una vegada els sòlids han passat fora de l'anell líquid, la secció restant del con produeix el drenatge final fins a l'expulsador: aquesta secció es coneix amb el nom de zona d'assectage (8). El líquid clarificat (9) es col·lecta a l'altre extrem de la càmera mitjançant un flux dins del límit d'ajust (10), que limita l'anell de líquid de la unitat. Una tapa permet la col·lecció del líquid clarificat i els sediments i protegeix el rotor.

El decantador opera principalment mitjançant la sedimentació causada per la separació de sòlids en suspensió en funció de la densitat del líquid on es troben suspesos. Si la diferència de densitat és major que la gravetat això provoca una força motriu suficient per a la separació en un temps raonable. Si la densitat és petita, o el tamany de les partícules és petit, aleshores, la separació per gravetat es produeix durant un temps molt llarg i s'ha d'augmentar la força de separació mitjançant forces centrífugues majors que la gravetat.

Avantatges

El principal avantatge del decantador és la possibilitat de remoure sòlids separats en zones de separació específiques de manera contínua. I, en comparació amb:

- Sedimentació per gravetat: el decantador pot assolir separacions que serien molt complicades en un clarificador o separador en làmines, i, a més, produeix sòlids més secs.
- Hidrociclons: el decantador té una major capacitat de líquid, pot manipular majors concentracions de fang i produir sòlids més secs.
- Campana tubular centrífuga: el decantador ofereix majors capacitats, pot manipular majors concentracions de fang i produir sòlids més secs.
- Centrifugador de cistella imperforada: el decantador opera de manera continuada, majors concentracions de fang i produir sòlids més secs.
- Separador de discs: el decantador opera de manera continuada, majors concentracions de fang i produir sòlids més secs.

Els principals avantatges del decantador són que es pot utilitzar per a un major rang d'usos potencials, a més de la seva operació contínua, la possibilitat d'acceptar grans rangs de concentracions d'alimentació al sistema, i la disponibilitat per a una gran varietat de capacitats de flux d'alimentació al sistema.

Aplicacions

El decantador pot separa la majoria de tipus de sòlids/líquids. Es pot utilitzar per a la clarificació de líquids. A més, es pot utilitzar per a la recuperació de sòlids de valor des del líquid en suspensió netejant el sòlid recuperat.

El tractament primari de les aigües també pot incloure un procés d'**electròlisi** que pot ajudar a la precipitació de les partícules col·loïdals que encara estiguin presents a l'aigua.

TRACTAMENT SECUNDARI O BIOLÒGIC

Consisteix en una sèrie de processos encaminats a eliminar la matèria orgànica dissolta. La major part dels components de les aigües residuals constitueix un aliment per als microorganismes, de manera que són aquests els que provoquen la degradació de la matèria orgànica.

Cal mantenir una població microbiana capaç de produir la degradació dels contaminants, transformant-los en flòculs, que es poden eliminar per decantació, i en compostos minerals (CO_2 , NH_3 , H_2 , etc.).

El procés biològic més utilitzat en el tractament d'aigües residuals és el tractament de fangs activats. Es tracta d'una suspensió flocular de bacteris que reben una aportació d'oxigen necessari per afavorir les reaccions biològiques que transformaran els contaminants orgànics.

L' etapa biològica de la depuradora es realitza entre els reactors biològics (també anomenats tancs d'aireació) i els decantadors secundaris.

En els decantadors secundaris es formen uns sediments sòlids que s' enretiren, mentre l'aigua neta ja tractada i clarificada sobreix superficialment per les seves vores.

En una depuradora biològica, gràcies a l' activitat microbiana, s'aconsegueix eliminar una gran part de la contaminació de tipus orgànic de les aigües residuals.

Dins dels reactors biològics s'hi formen una mena de grumolls amb capacitat de decantar. Aquests grumolls, que contenen microorganismes i partícules de matèria

orgànica provinents de l'aigua residual, es poden separar amb relativa facilitat, per sedimentació en els decantadors secundaris. Així es clarifica l'aigua.

TRACTAMENTS TERCIARIS

Serveixen per eliminar compostos específics com el nitrogen i el fòsfor, presents en la majoria d'aigües residuals i que podrien causar problemes d'eutrofització.

TRACTAMENT DELS FANGS

La depuració residual té com a objectiu separar els contaminants de l'aigua. Aquests processos, originen, d'una banda, una fracció líquida, l'aigua depurada, que retornarà al medi natural, i, de l'altra, una fracció sòlida, els fangs, que abans de ser dipositats en abocadors o reutilitzats han de ser tractats per tal de reduir-ne el contingut en aigua i condicionar-ne la composició d'acord amb la seva destinació final.

Segons les característiques del fang i la destinació final, cal aplicar uns tractaments o uns altres. El fang es pot reutilitzar en agricultura, com a material de construcció o com a combustible.

Els tractaments aplicats als fangs consisteixen fonamentalment en:

Espessiment: Mètode que barreja i homogeneïtza els fangs alhora que n'elimina l'aigua per tal de reduir-ne el volum. El fang és comprimit en la base del tanc mitjançant gravetat, mentre que en la part superior es forma una capa d'aigua que s'extreu i es recircula novament.

Estabilització: Disminució de la matèria orgànica continguda en els fangs mitjançant digestió aeròbia, anaeròbia o estabilització química mitjançant oxidació humida i estabilització tèrmica a elevades pressions i temperatures.

Compostatge: Necessari per a la reutilització dels fangs en l'agricultura. La finalitat és la descomposició biològica aeròbia de matèria orgànica. A més de reduir la matèria orgànica present als fangs, s'aconsegueix higienitzar-los i reduir-ne la humitat.

Deshidratació: S'aplica per aconseguir una sequedat superior al 20% (textura pastosa).

Assecatge tèrmic: Consisteix a reduir el contingut d'aigua del fang per assolir una sequedat del 90% de matèria seca. Es passa a tenir un fang de textura granulosa i pulverulenta del qual s'ha reduït gairebé el 90% del pes i del volum. Amb aquest procés s'inhibeixen reaccions biològiques que podrien produir fermentacions i pudors als fangs. L'assecatge tèrmic es produeix mitjançant el tractament dels fangs amb aire calent, radiació solar, radiació IR,... Degut a l'elevat nivell d'inversió i als costos operacionals de les plantes d'assecatge, aquest procés només s'aplica en les plantes que tractin elevats volums d'aigües residuals.

Seqüència de tractaments i aplicacions dels fangs

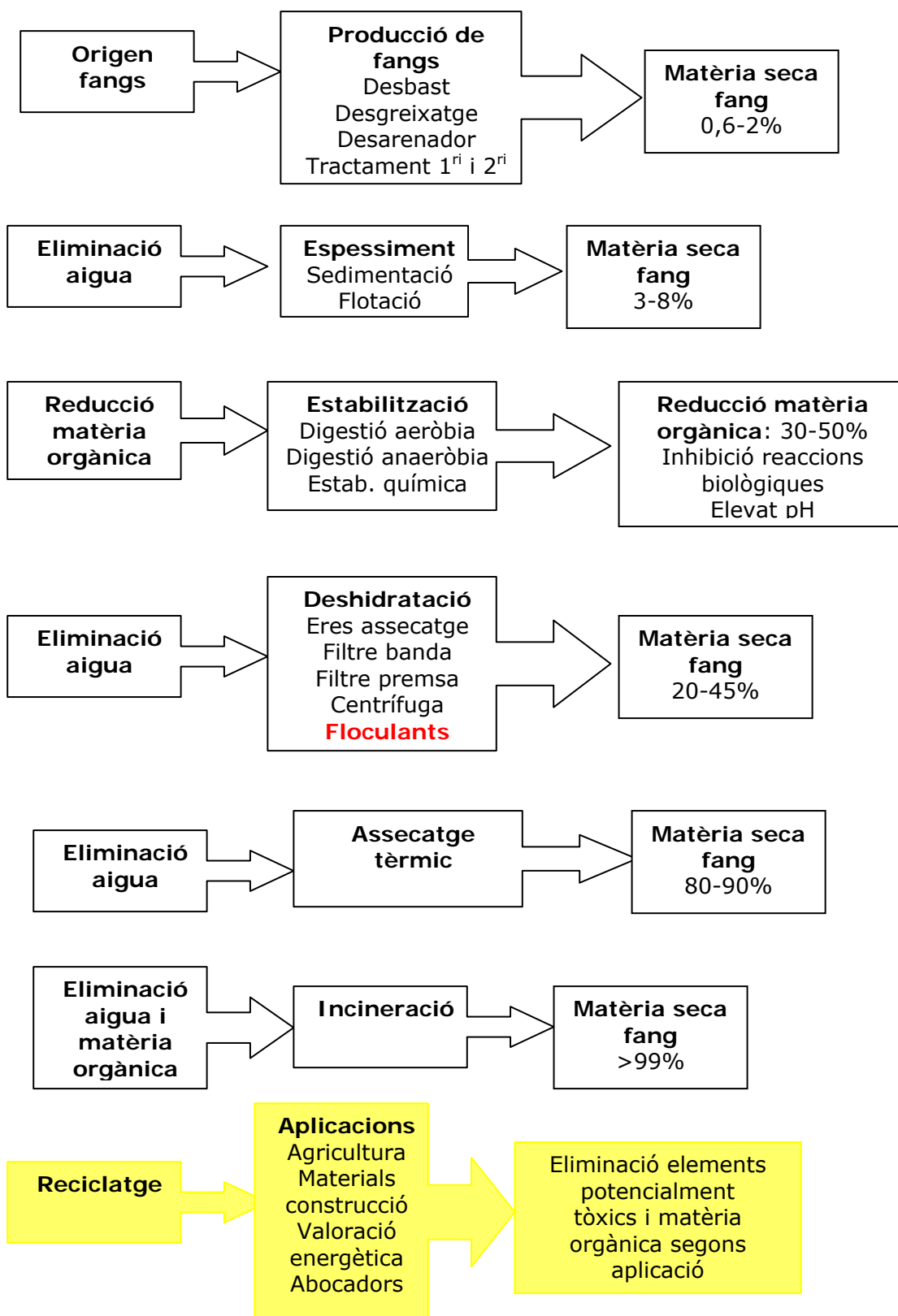


Fig.59: Seqüència de tractaments i aplicacions dels fangs'; Font: Ciències de la Terra i del Medi Ambient, Ed. Castellnou

Altres aplicacions dels polímers floculants

L' aplicació principal dels polímers floculants es troba en el tractament d'aigües, en el procés de coagulació, floculació i tractament de residus.

Altres propietats d'aquests polímers són particularment útils en aplicacions específiques com:

- Espessants tèxtils
- Espessants cosmètics
- Reductors de fricció
- Adjuvants farmacèutics

